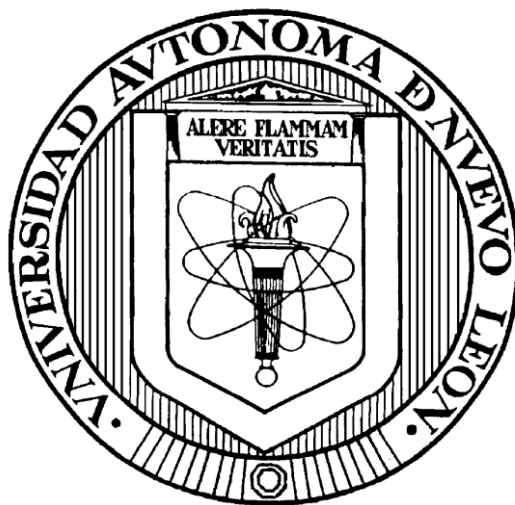


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**PELÍCULAS DELGADAS DEL MATERIAL NANOCRISTALINO  $\text{CuInS}_2$   
PARA APLICACIONES FOTOVOLTICAS**

**POR**

**LQ I. SAMUEL MARTÍNEZ ORTIZ**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA DE  
LOS MATERIALES**

**MAYO, 2011**

**PELÍCULAS DELGADAS DEL MATERIAL NANOCRISTALINO  $\text{CuInS}_2$   
PARA APLICACIONES FOTOVOLTICAS**

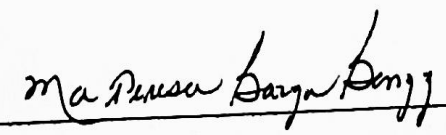
**Aprobación de la tesis:**

Yolanda Peña Méndez 

Asesor de la Tesis

 Dr. Julio Arzú

 Eduardo Sánchez PhD



Subdirector de Estudio de Posgrado

## **Agradecimientos**

A la Dra. Yolanda Peña por ser mi asesora y proporcionar lo necesario para la finalización de este proyecto, su paciencia y sus palabras de motivación en los momentos difíciles.

A todos los docentes de la Facultad de Ciencias Químicas por haber compartido todos sus conocimientos y por haber formado en mí el carácter de la química y de la ciencia.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, por brindar apoyo, equipo y material a la investigación científica y por sus programas destinados a la investigación que gracias a ellos pude adentrarme en el campo de la investigación científica.

A la Dra. Idalia Gómez que gracias a ella nunca faltaron esas palabras de aliento durante el camino.

A la Dra. Selene Sepúlveda por las facilidades otorgadas para los análisis de SEM.

A mis amigos, Brenda, Mony y Chucho por siempre estar apoyándome con sus experiencias y pláticas durante las (juntaciones) reuniones en estos dos años, a mi compañera de laboratorio Adriana por compartir dos años de convivencia conmigo a Porto por aquellas breves pero interesantes pláticas y discusiones de ciencia.

A TODA mi familia en especial a mis padres, Laura Ortiz y José Raúl Martínez por haberme ayudado y proporcionado todo lo que necesite durante mi formación como maestro en ciencias, por todo su apoyo en momentos difíciles, además de ser un gran ejemplo para mí en mi vida.

Al CONACYT por el apoyo a la beca recibida durante mis estudios y al proyecto PROMEP/103.5/09/6639 por el financiamiento para el desarrollo de este proyecto.

A todos ustedes muchas Gracias.

## Resumen

LQI. Samuel Martínez Ortiz  
Universidad Autónoma de Nuevo León  
Facultad de Ciencias Químicas

Fecha de graduación: Mayo 2011

**Título de Estudio:** Películas delgadas del material nanocrystalino  $\text{CuInS}_2$  para aplicaciones fotovoltaicas.

**Número de páginas:** 95

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias  
con Orientación en Química de los Materiales


**Área de Estudio:** Química de los Materiales

**Propósito y Método del Estudio:** el  $\text{CuInS}_2$  es uno de los materiales que se ha estudiado recientemente debido a las propiedades que presenta. Junto con la nanociencia es posible hacer uso de esas propiedades, y a su vez mejorarlas disminuyendo el tamaño de partículas.

Además de los métodos de existentes para obtener películas delgadas son muy complejas, la deposición por baño químico ha probado ser una de las técnicas con que podemos obtener películas delgadas con propiedades fundamentales para la construcción de celdas solares. En el presente trabajo se exponen los resultados obtenidos la síntesis y caracterización de películas delgadas de  $\text{CuInS}_2$  obtenidas por deposición en baño químico y el estudio del efecto del tiempo de depósito durante la síntesis.

**Contribuciones y Conclusiones:** Se obtuvieron películas delgadas de  $\text{CuInS}_2$  con una energía de banda prohibida alrededor de 1.5 eV con tamaños promedio de partícula alrededor de los 100nm y una baja resistividad, respecto al estudio del tiempo de depósito, mayor tiempo mayor grosor de las películas y disminución en el % de transmitancia. El material  $\text{CuInS}_2$  obtenido presenta los requerimientos básicos para ser utilizado en celdas solares al mostrar un efecto fotovoltaico al ser iluminada la estructura fotovoltaica ITO/CdS/ $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /  $\text{CuInS}_2$

**FIRMA DEL ASESOR**

  
Dra. Yolanda Peña

## CONTENIDO

<b>Agradecimientos</b>	ii
<b>Resumen</b>	iii
<b>Capítulo 1</b>	
Introducción	1
1.1. Problemática Energética	1
1.2 El consumo de combustibles fósiles	3
1.3 Energía Fotovoltaica	4
1.4 Celdas Solares Cuánticas	8
1.5 Nanotecnología	9
1.6 Semiconductores	11
1.7 Parámetros de las Celdas Solares	20
1.8 Películas Delgadas	23
<b>Capítulo 2</b>	
Antecedentes	24
2.1 Hipótesis	28
2.2 Objetivo general	28
2.2.1 Objetivos específicos	28
<b>Capítulo 3</b>	
Materiales y métodos	30
3.1 Síntesis de $\text{CuInS}_2$	30
3.2 Caracterización del $\text{CuInS}_2$	32
3.3 Estudio del efecto del tiempo de deposición	34
3.4 Estudio del material $\text{CuInS}_2$ en estructuras fotovoltaicas	35
<b>Capítulo 4</b>	
Resultados	37
4.1 Síntesis y caracterización de películas delgadas de $\text{CuInS}_2$ .	37
4.2 Caracterización	37
4.2.1 Espesor promedio	37
4.2.2 Espectroscopia de UV-vis	39
4.2.3 Conductividad	44
4.2.4 Difracción de Rayos-X	46
4.2.5 Microscopía electrónica de barrido	50
4.3 Estudio del efecto del tiempo de deposición	54
4.3.1 Espectroscopia de UV-vis	54
4.4 Estudio del material $\text{CuInS}_2$ en estructuras fotovoltaicas	56

## **Capítulo 5**

Discusión	59
5.1 Síntesis y caracterización de películas delgadas de CuInS <sub>2</sub> .	59
5.2 Caracterización	59
5.2.3 Conductividad	68
5.2.4 Difracción de Rayos-X	73
5.2.5 Microscopía electrónica de barrido	76
5.3 Estudio del efecto del tiempo de deposición	77
5.3.1 Espectroscopia de UV-vis	77
5.4 Estudio del material CuInS <sub>2</sub> en estructuras fotovoltaicas	79

## **Capítulo 6**

Conclusiones	83
--------------	----

## **Capítulo 7**

Referencias Bibliográficas	85
Índice de Figuras	90
Índice de Tablas	94

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1 Problemática Energética

Variados y profundos son los problemas actuales que afronta la humanidad, en cuyas soluciones la educación juega un papel trascendente a través de la enseñanza de valores que contribuyan a mejorar la convivencia humana en el plano tecnológico, ecológico y social. El problema energético es uno de ellos, porque es vital para el futuro del planeta, por lo que constituye uno de los temas prioritarios de la ciencia y con mucha más razón de la Química de Materiales. La energía es, al mismo tiempo, una solución y un problema para el desarrollo sostenible; hace posible el avance y, sin embargo, es una de las principales causas de contaminación del hábitat al originar perjuicios para la salud humana y el medio ambiente.

Nuestras economías utilizan combustibles que, además de no ser renovables, ocasionan daños al entorno en que habitamos. Los actuales sistemas energéticos están alterando el clima global con la emisión a la atmósfera de enormes cantidades de carbón, más de una tonelada anual por habitante del planeta. Una educación energética aceptable desde el punto de vista ambiental conlleva la formación de hábitos que garantizan una

sociedad viable. Resulta esencial asumir una estrategia que permita la creación de un mundo próspero y sano. La misma comunidad científica ha aceptado que el futuro desarrollo tiene que ir unido al desarrollo de nuevas fuentes energéticas que favorezcan el mejoramiento de la calidad de vida.

El desarrollo tecnológico y el bienestar social implican mayor consumo energético por lo que el consumo cada vez creciente de energía no podrá ser satisfecho por las llamadas fuentes tradicionales basadas en los combustibles fósiles: carbón, gas y petróleo, de modo que éstas deberán ser sustituidas paulatinamente por otras fuentes, que a su vez sean renovables. Las fuentes renovables de energía son aquellas que, administradas de modo adecuado, pueden explotarse ilimitadamente, es decir, la cantidad disponible no disminuye a medida que se aprovecha. Para tener una política de desarrollo sostenido es indispensable que la mayoría de los recursos, particularmente la energía, sean del tipo renovable. [1]

De todas las fuentes renovables, la energía solar es la única que puede ser aprovechada en todo el planeta, independientemente del clima o la geografía, sin detrimento al ambiente y teóricamente con la capacidad de satisfacer las necesidades energéticas de la población mundial. Las celdas solares son dispositivos capaces de transformar directamente la energía solar en energía eléctrica, llamada comúnmente energía fotovoltaica. El objetivo de todas las fuentes renovables, y la fotovoltaica no es la excepción, es generar



energía eléctrica a bajos costos que permitan competir con la producción de energía eléctrica que se obtiene de combustibles fósiles y nucleares. Fabricar celdas solares con alta eficiencia de conversión es uno de los propósitos fundamentales en la investigación de materiales para disminuir el precio del kWh de energía eléctrica.

## **1.2 El consumo de combustibles fósiles**

Las reservas de combustibles fósiles deben permitirnos crear nuevas fuentes energéticas, al tiempo que con el desarrollo de nuevas tecnologías se tiene que producir energía de manera mucho más eficiente. Las grandes reservas de combustibles fósiles se encuentran en países de escaso y mediano desarrollo tecnológico. El hecho de poseer petróleo, gas o carbón no es condición suficiente para lograr un desarrollo económico equilibrado en un país específico, para eso se requiere de una buena tecnología y de una estrategia energética adecuada.

Los países más desarrollados poseen una gran infraestructura en carreteras que los hacen más competitivos y a la vez más consumidores de petróleo. La solución a futuro no está en disminuir la cantidad de automotores, sino en que ellos puedan consumir energías no provenientes de combustibles fósiles, en particular del petróleo, el cual debe reservarse fundamentalmente para desarrollar nuevas fuentes energéticas. Lo expuesto

hasta aquí hace evidente que uno de los grandes temas de la ciencia lo constituye la energía y uno de sus objetivos centrales será encontrar fuentes alternativas. La solución del problema energético presupone además que las nuevas fuentes sean compatibles con el medio ambiente y permitan un desarrollo sostenible para la humanidad. Entre las propuestas de las nuevas fuentes de energías, el Sol ocupa un lugar de extraordinaria importancia, por lo que se refiere a la cantidad de energía que recibimos de él, así como a las posibilidades concretas de aplicaciones directas e indirectas de la tecnología solar: calentamiento de agua, destilación, secado de productos agrícolas, cocina, refrigeración y climatización, iluminación, conversión en energía eléctrica y biomasa. Todas estas tecnologías tienen una incidencia directa en cualquier país que reciba una adecuada radiación solar promedio anual, y muy en especial en los países en vías de desarrollo, generalmente situados en zonas geográficas de alta insolación.

### **1.3 Energía Fotovoltaica**

La radiación solar incidente sobre la Tierra es equivalente a más de 800 000 millones de GWh de energía en un año, lo que representa alrededor de 35000 veces el consumo mundial en ese tiempo, y es 500 veces mayor que el equivalente energético suministrado por todas las demás fuentes de energía. La superficie de la Tierra recibe en 30 minutos una cantidad de energía solar equivalente al consumo energético mundial en un año.

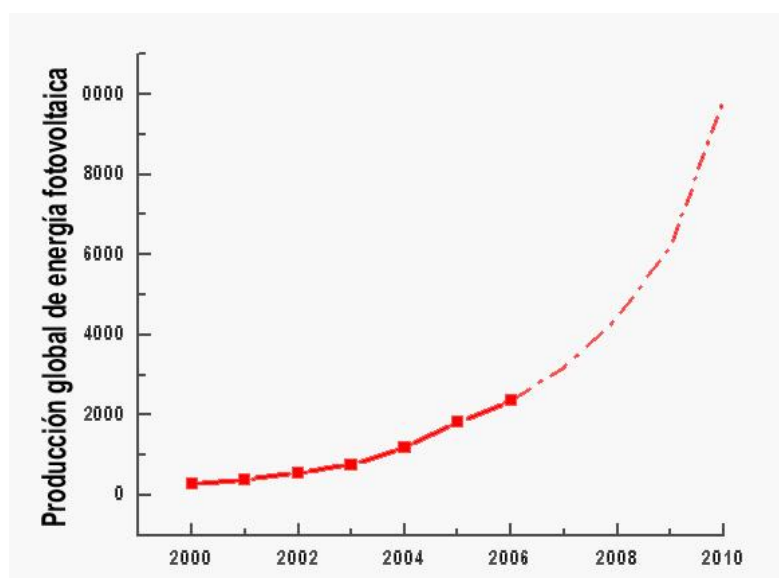
La energía fotovoltaica es el proceso de convertir directamente la energía proveniente del Sol en electricidad mediante el uso de las celdas solares. La energía fotovoltaica, comparada con el resto de las fuentes renovables de energía, tiene entre sus ventajas más importantes:

- Su conversión es la más instantánea de todas.
- Es modular y aditiva, es decir, puede generar desde valores de potencia menores del watt hasta decenas de MW.
- No tiene partes móviles y el costo de mantenimiento es el más bajo de todos.
- Es una tecnología madura y aceptada internacionalmente.
- Es una tecnología que permite generar empleos y un desarrollo industrial sustentable.
- Es altamente confiable al ser el Sol una fuente de energía limpia, inagotable y de acceso libre.
- Es la mejor opción en fuentes renovables de energía para introducir en un ambiente urbano.
- Es fácil de producir e instalar a escala masiva.
- Es el modo más accesible de proveer de energía a los miles de millones de personas sin electricidad en el mundo.

Entre los problemas actuales para el desarrollo de la energía fotovoltaica a escala tecnológica se pueden mencionar: a) por tratarse de una

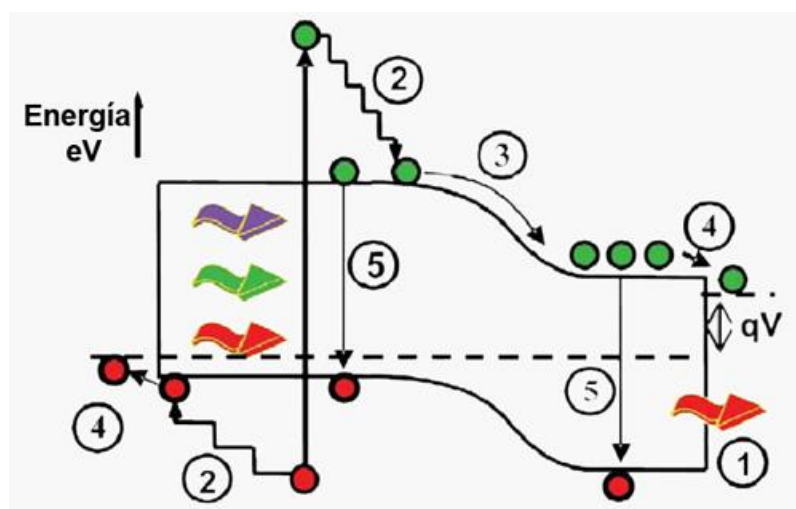
tecnología relativamente nueva no existe la suficiente cultura y conocimientos respecto a su capacidad y utilización; b) el costo inicial de la instalación es alto si se compara con sus similares; c) las instalaciones no son fáciles de obtener de manera comercial y a gran escala. Sin embargo, el problema fundamental radica en que, a diferencia de los combustibles fósiles, su uso en el transporte es actualmente complicado.

Un reflejo del incremento de la industria fotovoltaica se muestra en la figura 1. En el 2006, la producción mundial de potencia fotovoltaica alcanzó 2368 MW que comparada con la del 2000 representa un incremento del 823%. La producción de energía fotovoltaica a través de la fabricación de paneles solares aumentó exponencialmente durante los últimos quince años.



**Figura 1.** Producción global fotovoltaica

Diversas son las variantes utilizadas para aumentar la eficiencia de conversión de una celda solar y sortear los mecanismos de pérdidas que aparecen en los dispositivos fotovoltaicos de homounión. La figura 2 muestra los dos mecanismos de pérdidas más importantes en este tipo de celdas solares: la imposibilidad de absorber los fotones con energías menores que la banda prohibida del semiconductor y la termalización de los portadores creados con energías superiores a la banda prohibida. Estos dos mecanismos son los responsables de que prácticamente el 50% de la radiación solar no se convierta en energía eléctrica a través de una celda solar. A continuación se presentará con algún detalle sólo dos de estas aproximaciones a dispositivos fotovoltaicos de alta eficiencia: las celdas tandem y las celdas cuánticas.



**Figura 2.** Los procesos de pérdidas en una celda solar de homounión: 1) fotones con energías menores que la banda prohibida del semiconductor; 2) pérdidas por termalización de la red; 3) y 4) pérdidas a través de la unión y los contactos; 5) pérdidas por recombinación.

## 1.4 Celdas Solares Cuánticas

El objetivo de las celdas solares cuánticas es aumentar el número de fotones absorbidos a longitudes de onda más cortas, de forma análoga a una celda tandem con dos uniones p-n, pero con la gran diferencia de la simplificación en su fabricación. Estas celdas poseen capas nanométricas donde los efectos de confinamiento cuántico extienden la absorción de fotones a longitudes de onda más cortas. Las celdas cuánticas se fabrican en una estructura p-i-n, esto es, una unión p-n con una zona de material no impurificado o intrínseco entre la región de huecos y electrones. Esto permite tener una zona de carga espacial amplia en donde la existencia del campo eléctrico interno hace que los portadores generados en esta región sean inmediatamente separados. En la región intrínseca se depositan películas nanométricas de un material con un ancho de banda prohibida menor que la del material de la celda y cuyo espesor varía entre 1 nm y 10 nm. La explicación de la absorción de los fotones en estas capas, se da a partir de la teoría cuántica y por ello a estas capas nanométricas se les denomina pozos cuánticos.

Desafortunadamente, hay una disminución en el voltaje a circuito abierto ya que existe un incremento de la recombinación con respecto a la celda sin pozos, debido a que no todos los portadores creados por la luz pueden escapar de los pozos cuánticos. Existen por tanto nuevos parámetros a optimizar: la profundidad, ancho y número de pozos. Dentro de las celdas

solares cuánticas también se están desarrollando dispositivos fotovoltaicos basados en puntos cuánticos que pueden crear sub-bandas dentro de la banda prohibida, formándose un sistema de tres bandas, permitiendo aprovechar la radiación solar de mayores longitudes de onda.

Resumiendo, se puede enfatizar que el problema energético es esencial para el desarrollo de la humanidad, y encontrar nuevas tecnologías más eficientes y fuentes renovables en armonía con el medio ambiente constituye un fin de la ciencia. Las energías renovables establecen la forma para que el mundo pueda crecer en el aspecto ecológico, económico, cultural y de justicia social utilizando estrategias basadas en una colaboración correcta y solidaria tanto en el campo de la investigación como en el campo de la realización industrial. La energía fotovoltaica es parte importante en esta estrategia y las celdas solares de alta eficiencia muestran un camino para abaratar los costos de la energía eléctrica.

## **1.5 Nanotecnología**

Para enfrentar estos retos tecnológicos que surgen a partir de las demandas políticas, sociales, económicas o ecológicas, se requiere de una interacción muy cercana entre varias disciplinas científicas. Este en particular es el caso de la Nanotecnología, donde se dan situaciones sumamente complejas debido a que en la Nanotecnología participan casi

todas las disciplinas de las ciencias naturales, incluyendo la medicina y la ingeniería. En nanociencia ( y tecnología) desaparecen las fronteras clásicas entre la física, la química y la biología; esto hace que contemplemos con nuevos ojos a las ciencias naturales. La Nanotecnología pasa a ser entonces mucho más que una disciplina basada en productos fabricados en la nanoescala, como una simple continuación de la microtecnología. Esta descripción es demasiado simplista. Las oportunidades increíbles y las posibilidades tan vastas que ofrece la Nanotecnología la convierten de hecho en la tecnología iconográfica para este siglo [1, 2].

La nanotecnología tiene que ver con las aplicaciones emergentes de la nanociencia. La Nanociencia estudia sistemas complejos basados en el uso de componentes con propiedades muy específicas que dependen de su tamaño. Estos sistemas con funciones muy particulares, donde las propiedades del material dependen del tamaño de sus componentes, son muy distintos de los materiales tradicionales, más simples, donde sus propiedades no dependen del tamaño de los componentes que lo conforman. [1-4]

Los materiales en la escala micrométrica comúnmente exhiben las mismas propiedades que los materiales voluminosos, sin embargo, los materiales en la escala nanométrica exhiben diferentes propiedades a aquellas que se presentan en los materiales voluminosos. Por ejemplo, cristales en la escala nanométrica tienen un bajo punto de fusión (la



diferencia puede ser de hasta 1000 °C); debido a que el número de átomos o iones en la superficie se convierte en una fracción significativa del número total de átomos o iones la energía superficial juega un importante rol en la estabilidad térmica de los nanomateriales. Las estructuras de cristales que se obtienen a altas temperaturas pueden ser obtenidas a temperaturas menores cuando el material se encuentra en tamaños nanométricos, por lo que los ferroeléctricos y ferromagnéticos pueden perder su ferroelectricidad y ferromagnetismo cuando los materiales son sintetizados en tamaños nanométricos. Los semiconductores se vuelven aislantes cuando las características en dimensión son lo suficientemente pequeñas. Aunque el oro no presenta propiedades catalíticas, el Au en tamaño nanométrico demuestra ser un excelente material catalítico a baja temperatura en degradaciones heterogéneas.[5-8]

## **1.6 Semiconductores**

Los materiales semiconductores se obtienen mediante un proceso químico llamado dopaje. Ciertas sustancias químicas llamadas impurezas son añadidas al material inicial para darle las propiedades de conductor y aislador. Después del dopaje, el material final contiene pequeñas cantidades de átomos con más de cuatro electrones de valencia, llamados tipo- $n$ , donde  $n$  representa las cargas negativas añadidas debido a la impureza presente, o bien, menos de cuatro electrones de valencia por átomo, llamados tipo- $p$ ,

donde  $p$  representa las cargas positivas resultantes de los electrones perdidos a través de toda la estructura cristalina del material.

Estos materiales semiconductores presentan conductividad la cual puede ser determinada en películas delgadas depositadas sobre sustratos no conductores, por ejemplo vidrio, usando la técnica de dos puntas, esto es, aplicando un voltaje,  $V$ , a la muestra en oscuridad y midiendo la corriente,  $I$ .

De acuerdo a la ley de Ohm:

$$V = IR \quad (1)$$

Donde  $V$  es el voltaje (volt,  $V$ ),  $I$  es la corriente (amp,  $A$ ) y  $R$  la resistencia (ohms,  $\Omega$ ) al flujo de la corriente. La resistencia  $R$  es una característica del tamaño, la forma y las propiedades de los materiales del circuito,

$$R = \rho \frac{l}{A} = \frac{l}{\sigma A}, \quad (2)$$

donde  $l$  es la longitud (cm) del conductor,  $A$  es el área de la sección recta ( $\text{cm}^2$ ) del conductor,  $\rho$  es la resistividad eléctrica (ohms  $\cdot$  cm ;  $\Omega \cdot \text{cm}$ ), y  $\sigma$ , que es la recíproca de  $\rho$ , la conductividad eléctrica ( $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Esta

ecuación puede utilizarse para diseñar resistencias, puesto que es posible modificar la longitud o la sección transversal del dispositivo.

Una resistencia  $R$  elevada da como resultado una mayor pérdida de energía, es por esto que los componentes diseñados para conducir energía eléctrica se necesita minimizar las pérdidas de energía, no sólo por conservarla, sino también para minimizar el calentamiento. La energía eléctrica o potencia eléctrica ( $P$ , en watts) al fluir una corriente a través de una resistencia está dada por:

$$P = VI = I^2 R \quad (3)$$

Se obtiene una segunda forma de la ley de Ohm, si se combinan las ecuaciones (1) y (2), para dar:

$$\frac{I}{A} = \sigma \frac{V}{l} \quad (4)$$

Si se define  $I/A$  como la densidad de corriente  $J$  ( $A/cm^2$ ) y  $V/l$  como el campo eléctrico  $E$  ( $V/cm$ ). Por la física experimental se sabe que la densidad de corriente  $J$  y el campo eléctrico  $E$  están relacionados por medio de un escalar  $\sigma$ , como sigue:

$$J = \sigma E \quad (5)$$

En general,  $\sigma$  no es un escalar, sino un tensor de segundo orden. La relación que liga los componentes de  $E$  y los componentes de  $J$  es:

$$\begin{aligned} J_x &= \sigma_{xx}E_x + \sigma_{xy}E_y + \sigma_{xz}E_z \\ J_y &= \sigma_{yx}E_x + \sigma_{yy}E_y + \sigma_{yz}E_z \\ J_z &= \sigma_{zx}E_x + \sigma_{zy}E_y + \sigma_{zz}E_z \end{aligned} \tag{6}$$

De acuerdo con el teorema de Onsager, los tensores, tales como el  $\sigma$ , que representan magnitudes físicas, son simétricos, es decir:

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji} \tag{7}$$

Debido a la ecuación (7), los nuevos componentes del vector de conductividad se reducen a seis, incluso en el caso de cristales triclinicos que no poseen eje de simetría. El tensor de conductividad dado por las ecuaciones (6) está referido a algún sistema de coordenadas en el cristal. En general, es posible realizar un cambio de sistema de coordenadas que transforman a  $\sigma$  en diagonal.

En este caso, no solamente hay que especificar las tres componentes diagonales de la transformada  $\sigma$ , sino también los tres cosenos directores que dan la orientación de los ejes principales. Se precisa entonces conocer seis números y por consiguiente, hay que realizar separadamente seis medidas.

Por otro lado, casi todos los cristales metálicos poseen, al menos, un eje de simetría, lo que simplifica el número de coeficientes independientes. Los razonamientos para esta reducción, en el caso de cristales tetragonales, que tienen un eje de simetría cuaternario, que supondremos tienen la dirección del eje de referencia elegido.

Comencemos por considerar el significado experimental de la conductividad eléctrica. Generalmente, la medida se lleva a cabo preparando una muestra larga y delgada, un alambre, por ejemplo. La corriente  $J$  circula a lo largo de la dirección del alambre, que previamente se ha dispuesto formando cierto ángulo  $\varphi$  con respecto al eje de referencia cristalográfico. Si el material es anisotrópico, la dirección del campo eléctrico  $E$  no es necesariamente la misma que la de  $J$ . La determinación de la componente longitudinal de  $E$  se hace midiendo la caída de potencial de la muestra cuando circula una corriente por ella.

Por conductividad, cuando la corriente fluye en la dirección  $\varphi$ , entendemos la relación entre  $J$  y la componente de  $E$  a lo largo de  $J$ , es decir:

$$\sigma(\varphi) = \frac{J}{E(\varphi)} \quad (8)$$

Si sucede que la muestra se ha preparado de forma que  $J$  permanece en un plano perpendicular al eje de simetría, solamente hay que conocer la

componente  $\sigma_{\perp}$ . En efecto, en el plano perpendicular, para una simetría tetragonal, existen dos direcciones equivalentes que llamaremos ejes  $x$  y  $y$ . Es evidente, entonces, que las conductividades a lo largo de ella han de ser iguales; es decir,  $\sigma_x = \sigma_y = \sigma_{\perp}$ . Además, si la corriente está obligada a seguir la dirección del eje  $x$ , es  $J = J_x \hat{i}$ , también  $E$  tiene la dirección del eje  $x$ ,  $E = E_x \hat{i}$ . Esto puede demostrarse teniendo en cuenta que el vector corriente  $J = J_x \hat{i}$  no origina una componente  $y$  de  $E$ , porque las direcciones  $+y$  y  $-y$  son equivalentes. En otras palabras, no es compatible fijar la dirección de  $E_y$  como la  $+y$  con la existencia de una simetría cuaternaria de rotación alrededor del eje  $z$ . por tanto,  $E_y$  debe ser nula.

Un razonamiento análogo puede aplicarse al vector  $J$  en la dirección del eje  $y$ . Si ahora  $J$  está condicionada a permanecer en el plano  $x$ - $y$ , formando un cierto ángulo  $\theta$  con el eje  $x$ , descompondremos  $J$  en sus componentes  $J_x = J \cos \theta$  y  $J_y = J \sin \theta$ . Como sabemos que existe una conductividad  $\sigma_{\perp}$  a lo largo de estas direcciones, las componentes de la intensidad del campo pueden escribirse así:  $E_x = J_x / \sigma_{\perp}$  y  $E_y = J_y / \sigma_{\perp}$ . Si sustituimos  $J_x$  y  $J_y$  por sus valores y se proyecta sobre la dirección de  $J$ , el resultado es:  $E = (J \cos^2 \theta + J \sin^2 \theta) / \sigma_{\perp}$ . Resumiendo, si  $J$  permanece en un plano perpendicular al eje de simetría, la conductividad queda perfectamente definida por la componente única  $\sigma_{\perp}$ .

Consideremos ahora el caso en que  $J$  no permanece en el plano  $x$ - $y$ , sino que forma un cierto ángulo arbitrario con el eje de simetría, es decir, el eje  $z$ . Las direcciones de los vectores  $E$  y  $J$  no coinciden ahora. Las componentes de  $J$  en las direcciones paralela y perpendicular al eje son ahora  $J_{\parallel} = J \cos \varphi$  y  $J_{\perp} = J \sin \varphi$ , respectivamente, que pueden escribirse en función de los coeficientes de conductividad  $J_{\parallel} = \sigma_{\parallel} E_{\parallel}$  y  $J_{\perp} = \sigma_{\perp} E_{\perp}$ . Despejando los valores de  $E_{\parallel}$  y  $E_{\perp}$  queda

$$E_{\parallel} = \frac{J \cos \varphi}{\sigma_{\parallel}} \quad (9)$$

y

$$E_{\perp} = \frac{J \sin \varphi}{\sigma_{\perp}} \quad (10)$$

Estas componentes pueden proyectarse sobre  $J$  o  $\varphi$ , obteniéndose una expresión para  $E(\varphi)$ :

$$E(\varphi) = \frac{J \cos^2 \varphi}{\sigma_{\parallel}} + \frac{J \sin^2 \varphi}{\sigma_{\perp}} \quad (11)$$

Esta última ecuación permite encontrar el valor de  $J$ , así como calcular, utilizando la ecuación (8), la conductividad. Es más sencillo, sin embargo, definir la resistividad como el valor recíproco de la conductividad  $\rho(\varphi) \equiv 1/\sigma(\varphi)$ , con lo que la ecuación (11) toma la forma siguiente:

$$\rho(\varphi) = \frac{E(\varphi)}{J} = \rho_{\parallel} \cos^2 \varphi + \rho_{\perp} \sin^2 \varphi \quad (12)$$

en la que los coeficientes longitudinal y perpendicular valen  $\rho_{\parallel} = 1/\sigma_{\parallel}$  y  $\rho_{\perp} = 1/\sigma_{\perp}$ , respectivamente.

Análogos argumentos pueden darse en el caso de cristales trigonales y hexagonales. También ahora sólo se precisan conocer dos coeficientes. Por otro lado, en los sistemas de menos simetría, ortorrómbico y monoclinico, se requieren, respectivamente, tres y cinco coeficientes de conductividad. En el caso de las estructuras de simetría elevada del sistema cúbico, las direcciones a lo largo de aristas y perpendiculares del cubo son equivalentes. Se ve entonces inmediatamente que  $\sigma_{\parallel} = \sigma_{\perp} = \sigma$  y solamente se precisa conocer un coeficiente. Se deduce de la ecuación (12) que la conductividad (o resistividad) de los cristales cúbicos es isotrópica.

También es posible determinar que la densidad de corriente  $J$  es

$$J = nq\bar{v} \quad (13)$$

donde  $n$  es el número de portadores de carga (portadores/cm<sup>3</sup>),  $q$  es la carga de cada portador ( $1.6 \times 10^{-19}$  C), y  $\bar{v}$  es la velocidad de desplazamiento promedio (cm/s) a la cual se mueven los portadores de carga. Por tanto:

$$\sigma_{\xi}^{\xi} = nq\bar{v} \quad \text{o} \quad \sigma = nq \frac{\bar{v}}{\xi} \quad (14)$$



El término  $\bar{v} / \xi$  se conoce como la movilidad  $\mu$  ( $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ):

$$\mu = \frac{\bar{v}}{\xi} \quad (15)$$

Finalmente:

$$\sigma = nq\mu \quad (16)$$

La carga  $q$  es una constante. Del estudio de la ecuación 16, resulta que es posible controlar la conductividad eléctrica de los materiales mediante (1) el control del número de portadores de carga dentro de los mismos o (2) el control de su movilidad. La movilidad es de particular importancia en los metales, en tanto que el número de portadores es más importante en los semiconductores y en los aislantes.

Actualmente, existen diferentes semiconductores, entre los más utilizados se muestran en la tabla 1.1.

**Tabla 1.1** Tabla de varios semiconductores con sus valores de  $E_g$

Semiconductor	$E_g$
<b>Si</b>	1.11 eV
<b>Ge</b>	0.67 eV
<b>GaAs</b>	1.43 eV
<b>InP</b>	1.28 eV
<b>CdS</b>	2.53 eV
<b>ZnS</b>	3.80 eV

Entre las principales aplicaciones de estos materiales se encuentra el desarrollo de componentes electrónicos como por ejemplo los procesadores, aunque existen otras aplicaciones como sensores, fotocatalizadores, celdas solares, entre otros.

### 1.5 Parámetros de las Celdas Solares

La potencia que suministra la celda es  $P = IV$  donde  $I$  es la corriente y  $V$  el voltaje de operación. Esta potencia es el área de trabajo bajo la curva  $IV$  definida por el voltaje de operación, ver figura 1.4. La característica  $IV$  está dada por:

$$I = I_0(e^{qV/kT} - 1) - I_L \quad (17)$$

Donde  $I_0$  se conoce como corriente de saturación,  $I_L$  es la corriente generada por la luz,  $q$  la carga eléctrica elemental ( $1.6 \times 10^{-19}$  C),  $k$  la constante de Boltzmann ( $1.38 \times 10^{-23}$  J/K) y  $T$  la temperatura absoluta [14]. Sin iluminación,

$$I = I_0(e^{qV/kT} - 1) \quad (18)$$

La potencia máxima que se puede obtener de la celda es el área del máximo rectángulo que se puede inscribir dentro de la curva IV.

Los tres parámetros utilizados para caracterizar el rendimiento de las celdas solares son:

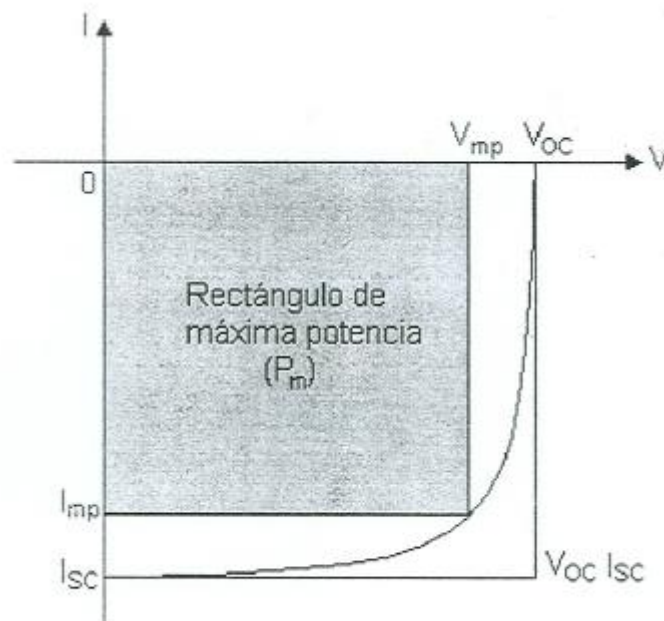
- a) Corriente de corto circuito,  $I_{SC}$ . Idealmente  $I_{SC} = I_L$
- b) Voltaje de circuito abierto,  $V_{OC}$ . Para circuito abierto  $I = 0$ , entonces  $V_{OC} = (kT/q) \ln(I_L/I_0)$ , está determinada por las propiedades del semiconductor en virtud de su dependencia de  $I_0$ .
- c) Factor de llenado, FF. Está definido como  $FF = V_{mp} I_{mp} / V_{OC} I_{SC}$

FF es entonces el cociente entre la máxima potencia obtenible y el producto  $V_{OC}I_{SC}$ , es la desviación que presenta una celda de la rectangularidad y es una medida de la calidad de la celda. Para celdas de eficiencia razonable se tiene un valor de 0.7 a 0.85.

La eficiencia de conversión de energía de la celda solar,  $\eta$ , está dada por:

$$\eta = V_{mp}I_{mp}/P_{in} = V_{OC}I_{SC}FF/P_{in} \quad (19)$$

Donde  $P_{in}$  es la potencia total de la luz incidente sobre la celda. Las eficiencias de conversión de energía de celdas solares comerciales son alrededor de 12 a 14 %.



**Figura 1.5.** Característica IV de una celda solar.

## 1.6 Películas Delgadas

El desarrollo de fuentes alternativas de energía es hoy en día una de las actividades de investigación más importantes debido al alto consumo de energía y a un rápido agotamiento de las fuentes convencionales, en este aspecto las celdas solares son una excelente alternativa para proveer energía debido a que utilizan el sol como combustible, el cual es una fuente inagotable [15].

Los avances científicos y tecnológicos más recientes están orientados a aumentar la eficiencia y a reducir los costos de las celdas mediante el uso de distintos materiales (como calcopiritas y CdTe) y mediante la reducción del volumen del material, utilizando celdas de películas delgadas [16].

Las celdas solares de películas delgadas basadas en semiconductores de calcopiritas policristalinas (por ejemplo  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2$  y  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ ), como capas absorbedoras, han atraído mucha atención en los últimos años debido a las propiedades ópticas de estos materiales. Las celdas basadas en  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$  han alcanzado una eficiencia de conversión cercana al 18% [17], en tanto que las celdas basadas en  $\text{CuInS}_2$  mostraron una eficiencia cercana al 12% [18-19].

## Capítulo 2

### Antecedentes

En este capítulo se tratarán los principales trabajos que sirvieron como base para el planteamiento y desarrollo de esta investigación.

En el 2001 Hepp y colaboradores lograron sintetizar un precursor que les permitió obtener películas delgadas de  $\text{CuInS}_2$  utilizando únicamente el precursor sintetizado el cual contenía los elementos Cu, In y S. El precursor fue obtenido a partir de un tiol que se sintetizó *in situ* por la reacción entre el ácido conjugado y NaOEt en metanol. Se obtuvo un porcentaje de rendimiento mayor al 65%. El líquido obtenido es estable en aire por más de 5h. Los análisis térmicos demuestran que la selectividad del auto ajustamiento depende de los grupos donadores como del calcogenuro presente en el precursor lo que permite un auto ajuste del precursor en el sustrato para posteriormente formar la película delgada. La meta de este trabajo era obtener un precursor y no de obtener un material nanoestructurado de  $\text{CuInS}_2$ . [22]

Castro y colaboradores en el 2003 sintetizaron nanopartículas de los compuestos  $\text{CuInS}_2$  y  $\text{CuInSe}_2$  por la descomposición térmica de los precursores  $(\text{PPh}_3)_2\text{CuIn}(\text{SEt})_4$  y  $(\text{PPh}_3)_2\text{CuIn}(\text{SePh})_4$  respectivamente, usando

como solvente dioctilftalato en un intervalo de temperatura entre 200 y 300°C. El tamaño de las nanopartículas obtenidas varía entre los 3 y 30 nm, los cuales se agregan para formar *clusters* esféricos con diámetros de 500 nm. Sin embargo, este método de síntesis requiere de reacciones al vacío ya que los reactivos de partida son sensibles al aire. Los mismos reactivos son complejos por lo que se necesitan sintetizar previamente y ser purificados, a su vez, las nanopartículas se aglomeran para formar *clusters* como consecuencia de la baja estabilidad de las nanopartículas. [23]

En el 2007 Chaudhuri y colaboradores lograron sintetizar y caracterizar nanopartículas de CuInS<sub>2</sub> con una estructura tipo flor sobre un sustrato de Cu. El tiempo de sulfurización y el ancho de la capa de In fueron los principales factores para obtener una sola fase y un material cristalino nanoestructurado. Aún y cuando se obtienen buenos resultados por medio de esta síntesis es importante considerar que se utiliza H<sub>2</sub>S como precursor para la sulfurización de las películas delgadas, además, se necesita hacer una electrodeposición previa de In sobre el sustrato de cobre. [26]

Shim y colaboradores en el 2007 obtuvieron películas delgadas de CuInS<sub>2</sub> mediante una deposición en dos etapas metal-orgánico y deposición por vapor químico en condiciones suaves de síntesis con precursores que contenían Cu, In y S, con esto se evitó el uso de H<sub>2</sub>S. Los precursores utilizados fueron bis(etilbutirilacetato) de cobre II o el bis(etilbutirilacetato)

de cobre III, tris(N,N-etilbutilditiocarbamato) de indio III los cuales se utilizaron a una temperatura de 430°C. El espesor y la estequiometría de las películas delgadas son controlados mediante las condiciones de síntesis. [27]

En el 2005 Rezig y colaboradores estudiaron las propiedades ópticas de películas delgadas de  $\text{CuInS}_2$  dopadas con sodio obtenidas mediante la técnica de evaporación térmica de precursores. Encontraron que la energía de banda prohibida decrece con el incremento en la concentración de sodio. A su vez el índice de refracción y el coeficiente de extinción son dependientes de la concentración de sodio. Mediante análisis de SEM encontraron que la superficie de las películas es rugosa debido a la segregación para formar partículas de mayor tamaño como se muestra en la figura 2.1.[28]

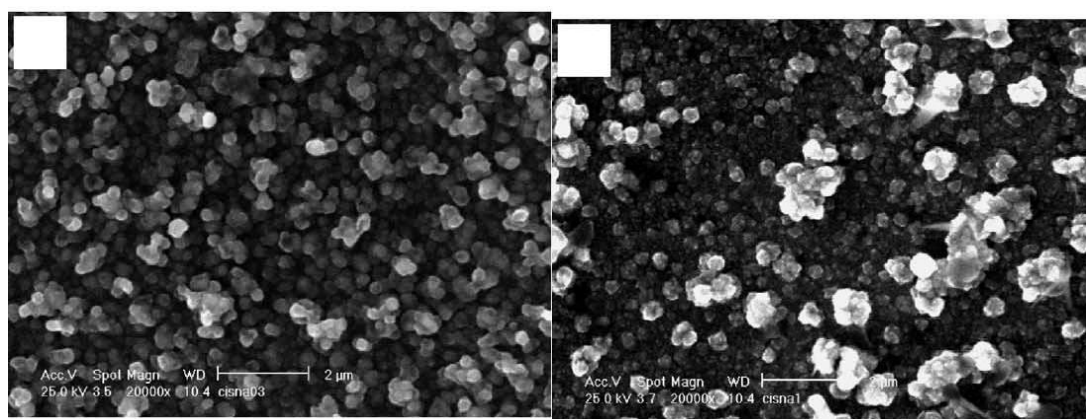


Figura 2.1. Micrografías obtenidas para películas delgadas de  $\text{CuInS}_2$



Choy y colaboradores en el 2005 obtuvieron películas delgadas de  $\text{CuInS}_2$  con una estequiometría controlada usando la técnica de electrospray asistido con deposición en fase vapor. Encontraron una orientación preferida para el plano (112) con una estructura tipo calcopirita. La energía de banda prohibida varía entre 1.40 y 1.44 eV dependiendo de la estequiometría de los precursores y los parámetros de síntesis. La composición de los precursores tiene una gran influencia en el crecimiento del cristal, la morfología y las propiedades de la película. De igual manera obtienen películas con las mismas características superficiales que Rezig y colaboradores como se muestra en la figura 2.2.[29]

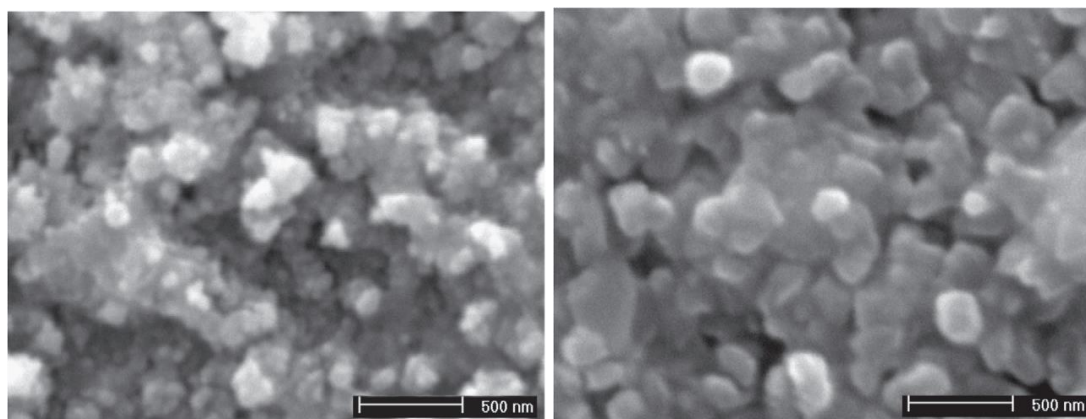


Figura 2.2. Micrografías obtenidas para películas delgadas de  $\text{CuInS}_2$

## **2.1 Hipótesis**

La variación de las concentraciones de precursores y el tiempo de depósito permitirá la obtención de películas nanoestructuradas de  $\text{CdInS}_2$  con propiedades ópticas y eléctricas para su uso potencial en celdas fotovoltaicas.

## **2.2 Objetivo general**

Sintetizar y caracterizar películas delgadas del nanocompuesto  $\text{CuInS}_2$  utilizando la técnica de deposición química para aplicaciones en estructuras fotovoltaicas.

### **2.2.1 Objetivos específicos**

1. Sintetizar las películas delgadas de nanoestructuras bidimensionales de  $\text{CuInS}_2$  mediante deposición química.

2. Evaluar el espesor promedio de las películas delgadas mediante diferencia de pesos y densidad del material.

3. Evaluar la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) y transmisión óptica mediante el análisis por espectroscopía UV-Vis.
4. Evaluar la conductividad de las películas delgadas mediante la fotoconductividad.
5. Caracterizar las fases presentes y el tamaño promedio de cristal por difracción de rayos-X.
6. Analizar las propiedades morfológicas y medir el tamaño de partícula por SEM.
7. Realizar pruebas preliminares del uso del material en una estructura fotovoltaica.

## Capítulo 3

### Materiales y métodos

#### 3.1 Síntesis de $\text{CuInS}_2$

Para realizar la síntesis del compuesto  $\text{CuInS}_2$  se realizó la siguiente metodología: en un vaso de precipitado se agregaron las siguientes cantidades de reactivo

- 1) 10 mL  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$
- 2) 4 mL ácido acético 0.5 M
- 3) 20 mL tioacetamida 1 M
- 4) 21 ml agua destilada
- 5) 9 mL  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  1 M
- 6) 10 mL N,N-dimetiltiourea 0.5 M
- 7) 21 mL agua destilada
- 8) 5 mL  $\text{CuCl}_2$  ( se añade después de 2 horas de haber agregado las demás soluciones).

Todas las cantidades son adicionadas solamente en donde las concentraciones del nitrato de indio y del cloruro de cobre eran modificadas dejando la concentración de los demás reactivos constante, en la tabla 3.1 se

muestran los experimentos realizados con las concentraciones de los precursores de indio y de cobre utilizados.

**Tabla 3.1** Tabla de experimentos para la formación de  $\text{CuInS}_2$ .

Experimento	$[\text{Cu}^{2+}]$	$[\text{In}^{3+}]$	Nomenclatura
1	0.05	0.01	5Cu1In
2	0.05	0.02	5Cu2In
3	0.05	0.03	5Cu3In
4	0.05	0.04	5Cu4In
5	0.05	0.05	5Cu5In
6	0.04	0.05	4Cu5In
7	0.03	0.05	3Cu5In
8	0.02	0.05	2Cu5In
9	0.01	0.05	1Cu5In

Todos los experimentos se mantuvieron a una temperatura de 35 °C durante 24 horas, los sustratos se sacaron y se lavaron con agua destilada para darles posteriormente un tratamiento térmico. Las muestras obtenidas se hornearon a una temperatura de 400 °C durante 1 hora en vacío.

### 3.2 Caracterización del CuInS<sub>2</sub>

El espesor promedio de las películas fue calculado utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{Espesor Promedio} = \frac{\text{Peso de la película (g)}}{\rho_{\text{CuInS}_2} \left( \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) \times \text{Área física de la película (cm}^2\text{)}} \quad (20)$$

Donde:

Peso de la película = P<sub>Final</sub> - P<sub>Inicial</sub> (cantidad de CuInS<sub>2</sub> depositado en el sustrato)

P<sub>Final</sub> = peso del sustrato con el depósito de CuInS<sub>2</sub>

P<sub>Inicial</sub> = peso del sustrato limpio

$\rho_{\text{CuInS}_2} = 4.74 \text{ g/cm}^3$  (25 °)

Se utilizó una balanza analítica A & D Company Limited modelo CE-ST304 serie 12310650 con las siguientes especificaciones:

- Capacidad de pesaje: 51 g
- Valor mínimo de pesaje: 0.01 mg
- Desviación estándar: 0.02 mg
- Linealidad:  $\pm 0.03 \text{ mg}$

Las películas obtenidas se caracterizaron mediante UV-vis con el fin de evaluar el % de transmitancia y la brecha de energía ( $E_g$ ) utilizando un equipo UV-vis Perkin Elmer Lambda 12.

La difracción de rayos-X se llevó a cabo en un Difractómetro de Rayos X, Rigaku D-Max 2000 utilizando la radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ), para obtener los patrones de difracción utilizando el modo de haz rasante a un ángulo de  $1.5^\circ$  la intensidad fue medida en el intervalo  $2\theta$  entre  $10^\circ$  y  $70^\circ$  con un paso de  $0.05^\circ$ . Las micrografías de SEM se realizaron en un microscopio Marca Jeol 2010.

Las propiedades eléctricas se hicieron pintando dos electrodos de plata de aproximadamente 1 cm de longitud x 2 mm de ancho y una distancia de separación entre ellos de aproximadamente 1 cm. Se midió primero corriente (I) contra voltaje (V) en las películas para comprobar que se cumple la ley de ohm en un picoamperímetro/Fuente de voltaje Marca Keithley modelo 6487 aplicando un voltaje de 10 V en oscuridad.

Para la fotorespuesta, las muestras se mantuvieron en la caja de prueba con los electrodos conectados al equipo de medición hasta que se estabilizara la corriente en la oscuridad. Posteriormente, se inició la medición de corriente en la muestra para un tiempo total de 30 segundos: los primeros 10 s se midieron en la oscuridad, los siguientes 10 segundos bajo

iluminación y los últimos 10 segundos nuevamente en la oscuridad para observar la caída de la fotocorriente. Para iluminar las muestras se utilizó una lámpara de tungsteno con una intensidad de 2 mW/cm<sup>2</sup>, aplicando un voltaje de 1 V.

### **3.3 Estudio del efecto del tiempo de deposición**

Para estudiar el efecto del tiempo de depósito durante la síntesis de las películas delgadas de CuInS<sub>2</sub> se variaron estos tiempos, desde 6 hasta 30 h de depósito en intervalos de 6 h, caracterizando las películas obtenidas con las técnicas de análisis anteriormente descritas.

Para este estudio se realizaron los experimentos que se muestran en la tabla 3.2 donde se presentan cinco experimentos en los que se mantiene constante la concentración de iones Cu<sup>2+</sup> y se modifica la concentración de iones In<sup>3+</sup> y viceversa, cada una de las mezclas se sometieron a un tratamiento térmico desde las 6 horas hasta las 30 horas con aumentos de 6 horas.



**Tabla 3.2** Tabla de experimentos para el estudio del tiempo depósito.

Experimento	[Cu <sup>2+</sup> ] (M)	[In <sup>3+</sup> ] (M)	Tiempo (h)				
A	0.05	0.01	6	12	18	24	30
B	0.05	0.02					
C	0.05	0.03					
D	0.05	0.04					
E	0.05	0.05					
F	0.04	0.05					
G	0.03	0.05					
H	0.02	0.05					
I	0.01	0.05					

#### 4.4 Estudio del material CuInS<sub>2</sub> en estructuras fotovoltaicas

Para comprobar que se está llevando a cabo el efecto fotovoltaico de nuestro material de interés dentro de una celda solar se construyó un prototipo de celda solar el cual consiste en la siguiente estructura: ITO/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CuInS<sub>2</sub>. Todos los compuestos se depositaron usando el método de deposición en baño químico sobre un sustrato de ITO con una resistencia de 30  $\Omega$ , sobre este lado conductor del ITO se hicieron los

depósitos de CdS, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y CuInS<sub>2</sub>. Para el depósito de CdS sobre ITO se realizó tomando como referencia lo reportado en bibliografía [33]. Una vez obtenido el depósito de CdS sobre ITO se depositó Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sobre CdS acorde a lo reportado en bibliografía [34]. Ya obtenido el depósito de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sobre CdS se realizó el depósito de CuInS<sub>2</sub> sobre Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> de acuerdo al experimento número 5 mencionado en la parte experimental de este trabajo, después de esto se le dio un tratamiento térmico a la estructura fotovoltaica formada a 400 °C durante una hora en alto vacío.

## **Capítulo 4**

### **Resultados**

#### **4.1 Síntesis y caracterización de películas delgadas de $\text{CuInS}_2$ .**

#### **4.2 Caracterización**

Los resultados obtenidos mediante la experimentación antes descrita, se presentan a continuación:

##### **4.2.1 Espesor promedio**

En la tabla 4.1 se presentan los resultados de los espesores promedio obtenidos para cada una de las películas preparadas. Se obtuvieron espesores promedio de hasta un poco más de 250 nm y mayores a 70 nm, por lo que puede decirse que se obtienen películas con espesores nanométricos de acuerdo a los objetivos de este trabajo.

También se observa un comportamiento a medida que se aumenta la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  y se mantiene constante la concentración de  $\text{In}^{3+}$ , este comportamiento indica que a medida que aumenta la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  el espesor promedio de las partículas aumenta, esto debido a que hay más

concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  y por lo tanto hay una mayor obtención del material depositado sobre el sustrato lo que aumenta el espesor de las películas.

**Tabla 4.1** Tabla de espesores promedio para películas delgadas de  $\text{CuInS}_2$ .

Nomenclatura	$[\text{Cu}^{2+}]$ (M)	$[\text{In}^{3+}]$ (M)	Espesor promedio (nm)
<b>1Cu5In</b>	0.01	0.05	75.9
<b>2Cu5In</b>	0.02	0.05	111.6
<b>3Cu5In</b>	0.03	0.05	154
<b>4Cu5In</b>	0.04	0.05	209.8
<b>5Cu5In</b>	0.05	0.05	254.5

En la tabla 4.2 se muestran los espesores promedio obtenidos para películas delgadas de  $\text{CuInS}_2$ . En esta tabla se observa el comportamiento de los espesores a medida que se disminuye la concentración de  $\text{In}^{3+}$  y se mantiene constante la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$ , es decir, hay una menor cantidad de  $\text{In}^{3+}$  y por lo tanto menor obtención del compuesto depositado sobre el sustrato por lo que el espesor promedio disminuye, estos valores van desde 255 nm hasta los 95 nm lo cual concuerda con los objetivos de este trabajo.

**Tabla 4.2** Tabla de espesores promedio para películas delgadas de CuInS<sub>2</sub>.

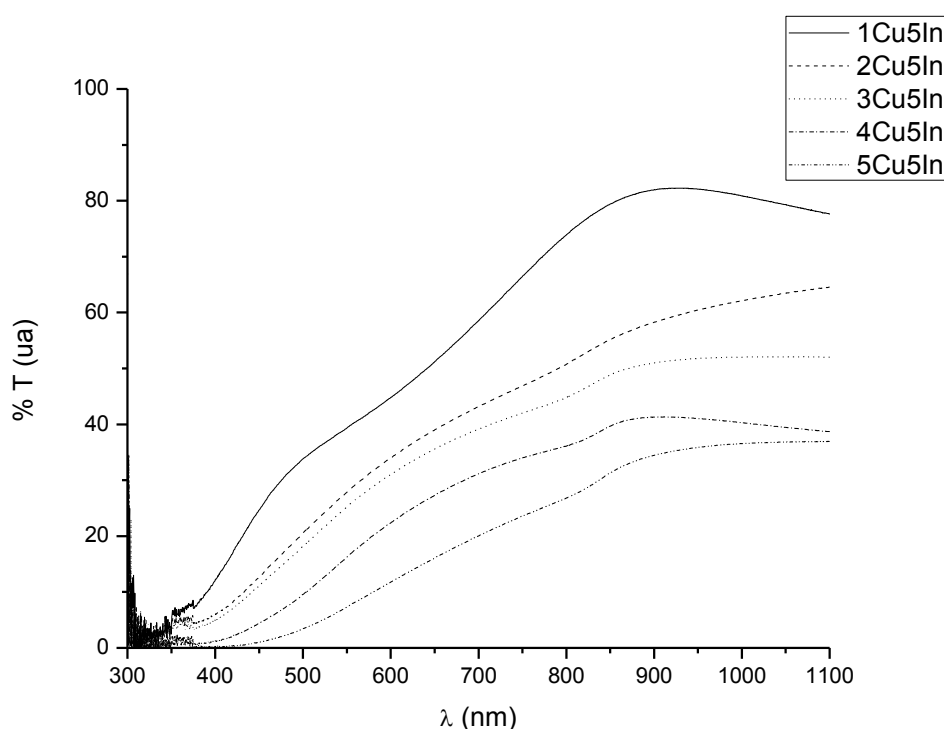
Nomenclatura	[Cu <sup>2+</sup> ] (M)	[In <sup>3+</sup> ] (M)	Espesor promedio (nm)
5Cu5In	0.05	0.05	254.5
5Cu4In	0.05	0.04	214
5Cu3In	0.05	0.03	173.5
5Cu2In	0.05	0.02	134
5Cu1In	0.05	0.01	94.8

#### 4.2.2 Espectroscopía de UV-vis

Los espectros de absorción UV-vis de las películas delgadas de CuInS<sub>2</sub> obtenidas de los experimentos 1-5 se presentan en la figura 4.1, también se presentan en la figura 4.2 los espectros UV-vis para los experimentos 5-9, éstos se realizaron con un barrido de 300 a 1100 nm.

En la figura 4.1 podemos observar los espectros de transmitancia obtenidos para los experimentos 1-5 con nomenclatura: 1Cu5In, 2Cu5In, 3Cu5In, 4Cu5In, 5Cu5In en los cuales hay un incremento en la concentración de cobre lo que con lleva a una disminución en el porcentaje de transmitancia de las películas delgadas. A su vez, las curvas presentan un comportamiento

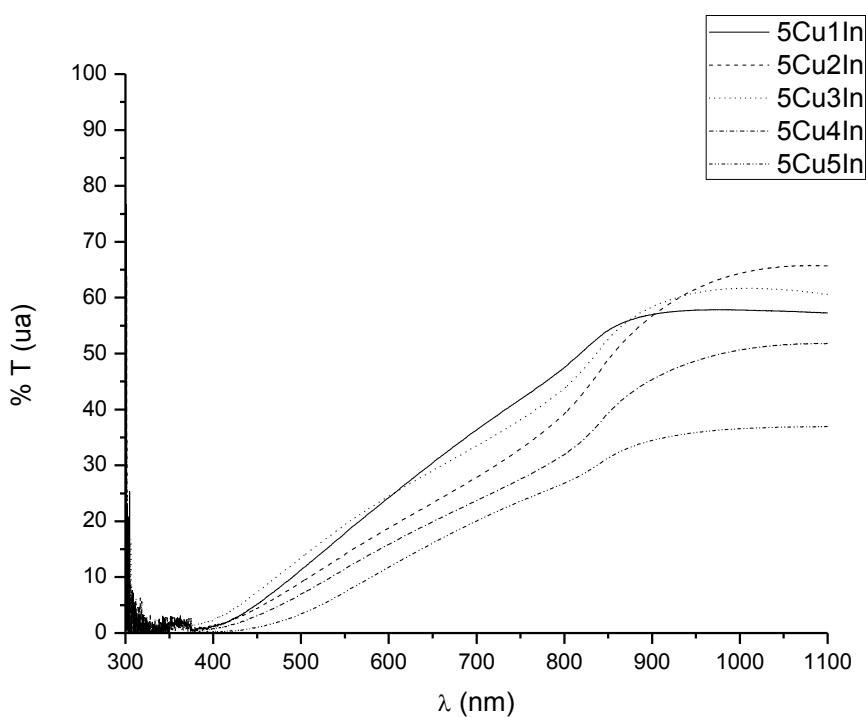
típico de semiconductor. En esta gráfica se presenta el comportamiento de la transmitancia con respecto al aumento de la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  esto lleva a una mayor formación del compuesto ternario  $\text{CuInS}_2$  lo que produce una película más oscura y por lo tanto una disminución en el porcentaje de transmitancia.



**Figura 4.1.** Espectros de transmitancia para las películas delgadas de  $\text{CuInS}_2$ .

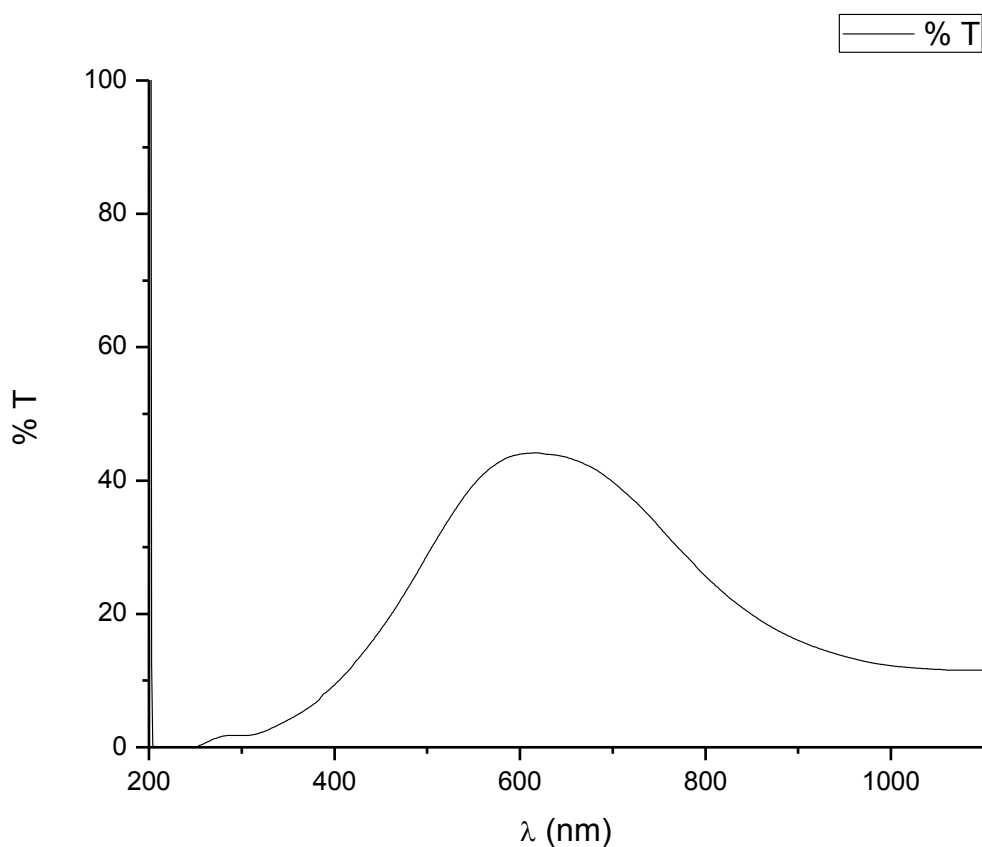
En la figura 4.2 se muestran los espectros de transmitancia para las películas delgadas de los experimentos 5-9 con la nomenclatura: 5Cu5In, 5Cu4In, 5Cu3In, 5Cu2In, 5Cu1In, de acuerdo a esta nomenclatura se entiende que hay una disminución en la concentración de  $\text{In}^{3+}$ , lo que da como resultado un mayor porcentaje en la transmitancia de la materia. Debido a

esta disminución en la concentración de  $\text{In}^{3+}$ , las películas delgadas obtenidas presentan una mayor transparencia ya que hay menos cantidad de  $\text{In}^{3+}$  para dar lugar a la formación del  $\text{CuInS}_2$ . De igual manera, las curvas obtenidas son típicas del comportamiento de un material semiconductor, en este caso  $\text{CuInS}_2$ . Para los 9 experimentos mostrados gráficamente en las figuras 4.1 y 4.2, la disminución del porcentaje de transmitancia está relacionada con el grosor de las películas, ya que con más o menos concentración de los precursores es la proporción disponible para poder formar una película delgada.



**Figura 4.2.** Espectros de transmitancia para las películas delgadas de  $\text{CuInS}_2$ .

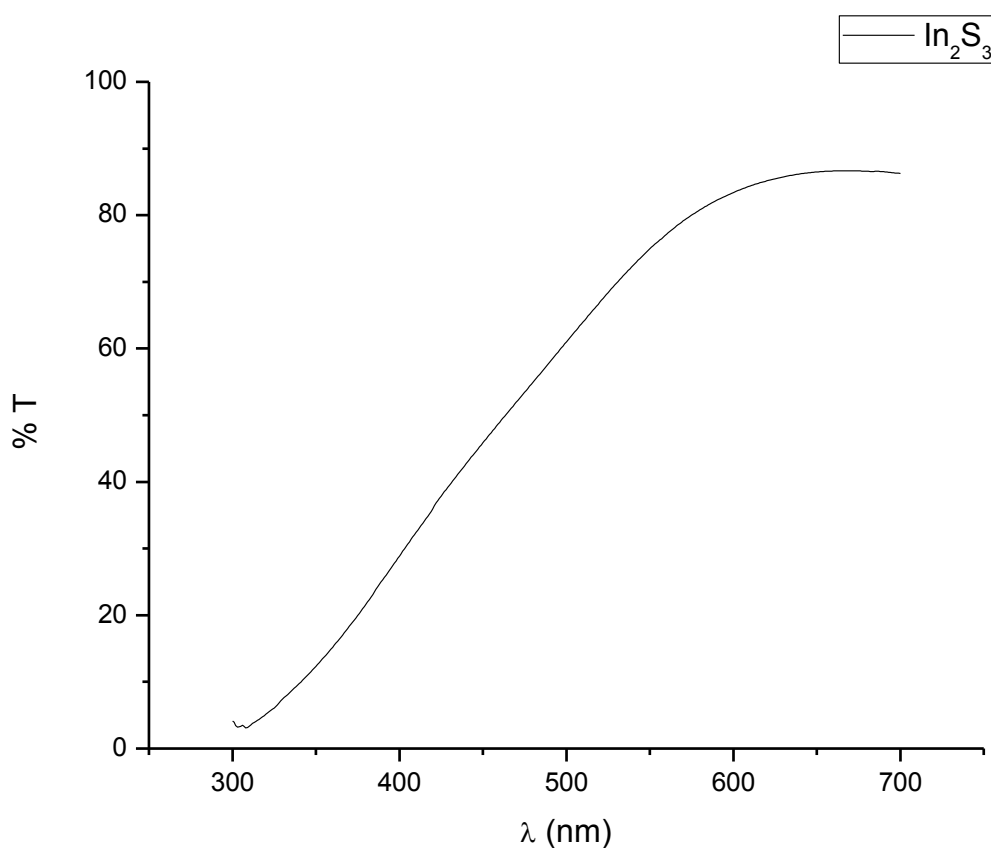
Ahora bien, si comparamos los espectros obtenidos para el compuesto  $\text{CuInS}_2$  con el espectro mostrado en la figura 4.3, que corresponde para un espectro típico del  $\text{Cu}_2\text{S}$ , observamos que el máximo de transmitancia para este compuesto se encuentra por debajo del 60% de transmitancia, lo cual es característico de este compuesto, se discutirá más adelante en este trabajo. Por comparación entre las figuras 4.1, 4.2 y 4.3 observamos que los espectros son totalmente diferentes, lo cual indica que no se favorece mayoritariamente la formación del  $\text{Cu}_2\text{S}$ , sino que se favorece la obtención del compuesto  $\text{InCuS}_2$ .



**Figura 4.3.** Espectro de transmitancia para el compuesto  $\text{Cu}_2\text{S}$ .



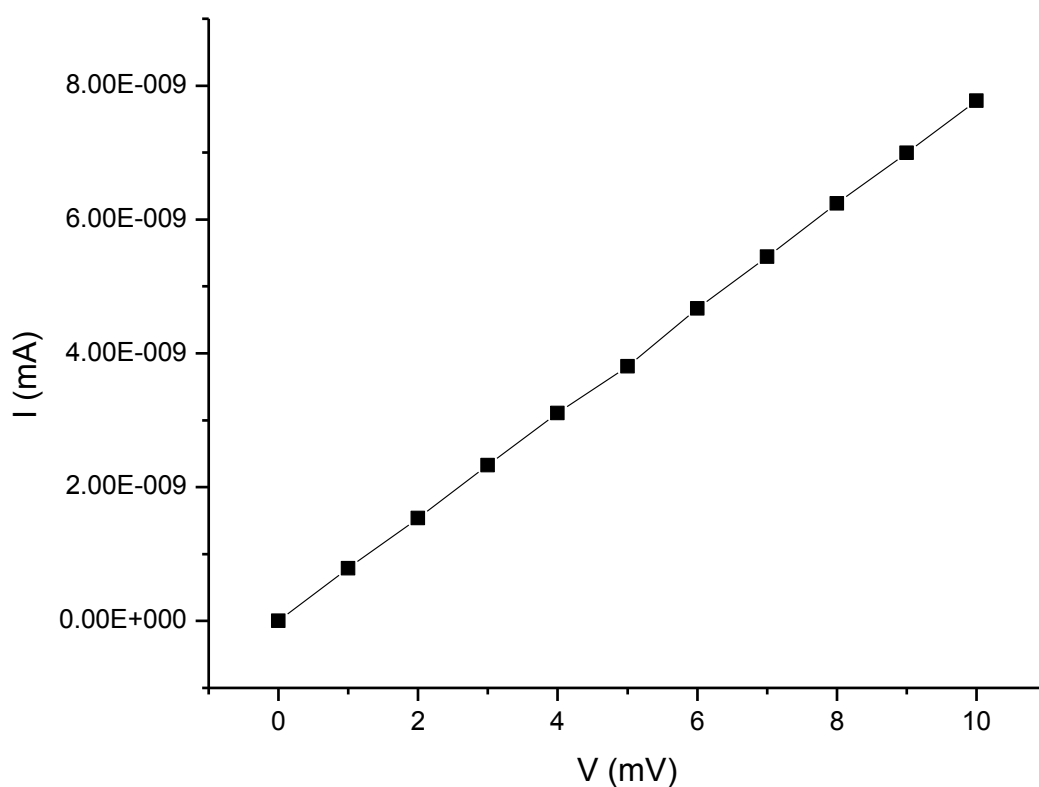
De igual manera, haciendo una comparación de los espectros obtenidos para el compuesto  $\text{CuInS}_2$  con el espectro mostrado en la figura 4.4 que corresponde a un espectro típico del  $\text{In}_2\text{S}_3$ , observamos que el máximo de transmitancia para este compuesto se encuentra por arriba del 80 %T lo cual es característico de este compuesto. Comparando las figuras 4.1, 4.2 y 4.4 observamos que los espectros son diferentes, lo cual indica que no se favorece mayoritariamente la formación del  $\text{In}_2\text{S}_3$  sino que se favorece la formación del  $\text{CuInS}_2$ .



**Figura 4.4.** Espectros de transmitancia para el compuesto  $\text{In}_2\text{S}_3$ .

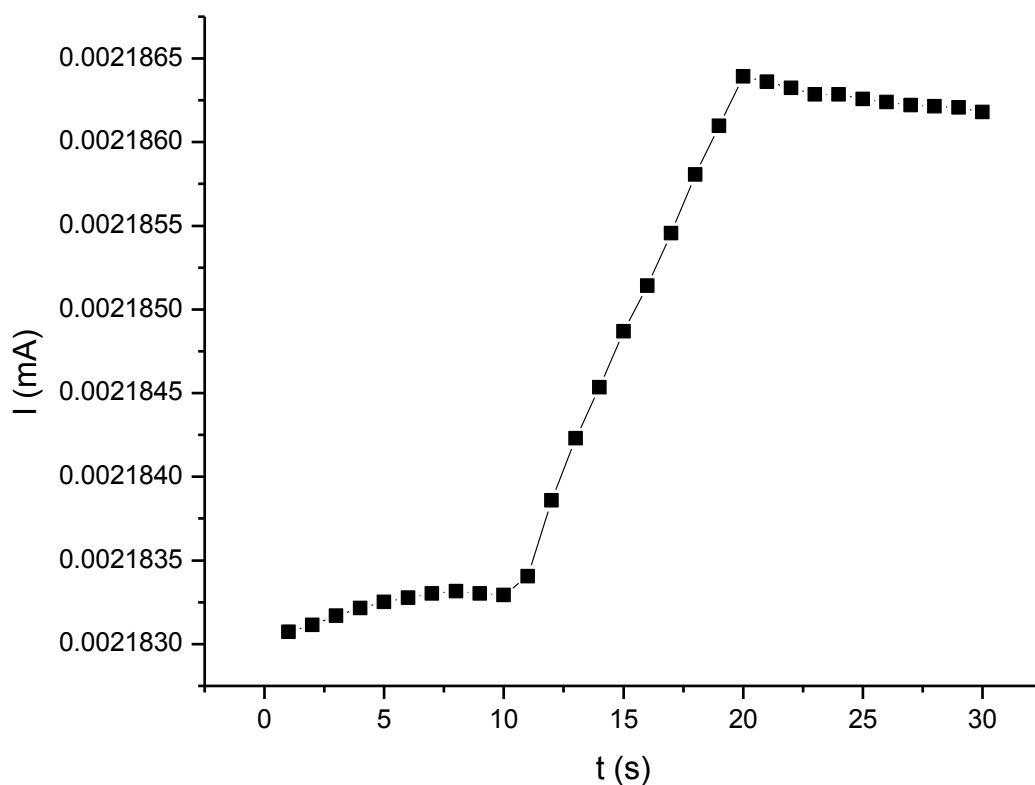
### 4.2.3 Conductividad

En la figura 4.9 se muestra la gráfica corriente-potencial estándar del material que indica que cumple con la Ley de Ohm por lo que el material presenta resistividad, sin embargo, esta gráfica no puede ser usada para calcular la conductividad del material ya que se necesita considerar el espesor de la película, es de ahí que la conductividad en películas delgadas depende del espesor de la película y se calcula a partir de la curva de fotorespuesta.



**Figura 4.9.** Gráfica I-V de la muestra 5Cu5In

En la figura 4.10 se muestra la gráfica de corriente vs tiempo aplicando un voltaje de 1 V para la muestra 5Cu5In siendo esta la representativa y con potencial para su uso en celdas solares. En la gráfica se observa un comportamiento en donde los 10 primeros segundos medidos en obscuridad la corriente permanece dentro de un intervalo de valores constante, en los siguientes 10 segundos medidos en iluminación el valor de la corriente empieza a elevarse hasta determinado valor y a partir de este valor y en los últimos 10 segundos medidos en obscuridad el valor de la corriente no regresa de manera inmediata a los primeros valores de corriente medidos en obscuridad sino que la corriente empieza a disminuir de manera gradual.



**Figura 4.10.** Gráfica de fotorrespuesta de la muestra 5Cu5In

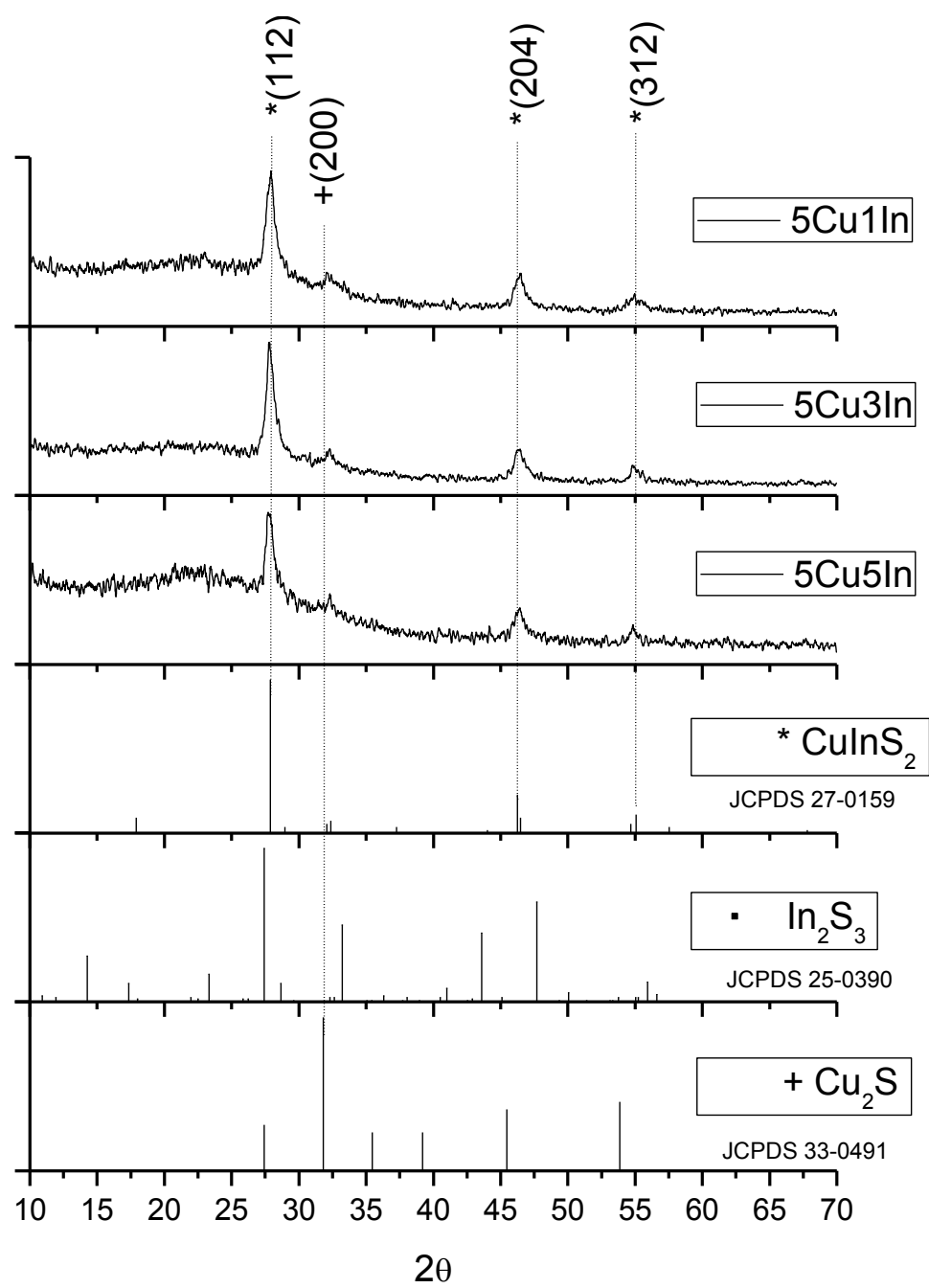
#### 4.2.4 Difracción de Rayos-X

En la figura 4.13 se muestran los difractogramas obtenidos para las películas delgadas sintetizadas correspondientes para las muestras 5Cu1In, 5Cu3In, 5Cu5In.

Se identifican los planos de difracción  $^*(112)$ ,  $^*(204)$ ,  $^*(312)$  para el compuesto  $\text{CuInS}_2$  (JCPDS 27-0159) y el plano  $+(200)$  de mayor intensidad para el compuesto  $\text{Cu}_2\text{S}$  (JCPDS 33-0491).

En la figura los picos de difracción para el compuesto  $\text{CuInS}_2$  se encuentran presentes en los patrones de difracción para las muestras 5Cu1In, 5Cu3In y 5Cu5In indicando la obtención del  $\text{CuInS}_2$ . En la muestra 5Cu1In donde hay menor cantidad de  $\text{In}^{3+}$  se observa la presencia de un cuarto pico de difracción que corresponde al plano  $+(200)$  el cual es característico del compuesto  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

No se presentan picos de difracción correspondientes al compuesto  $\text{In}_2\text{S}_3$  (JCPDS 25-0390).



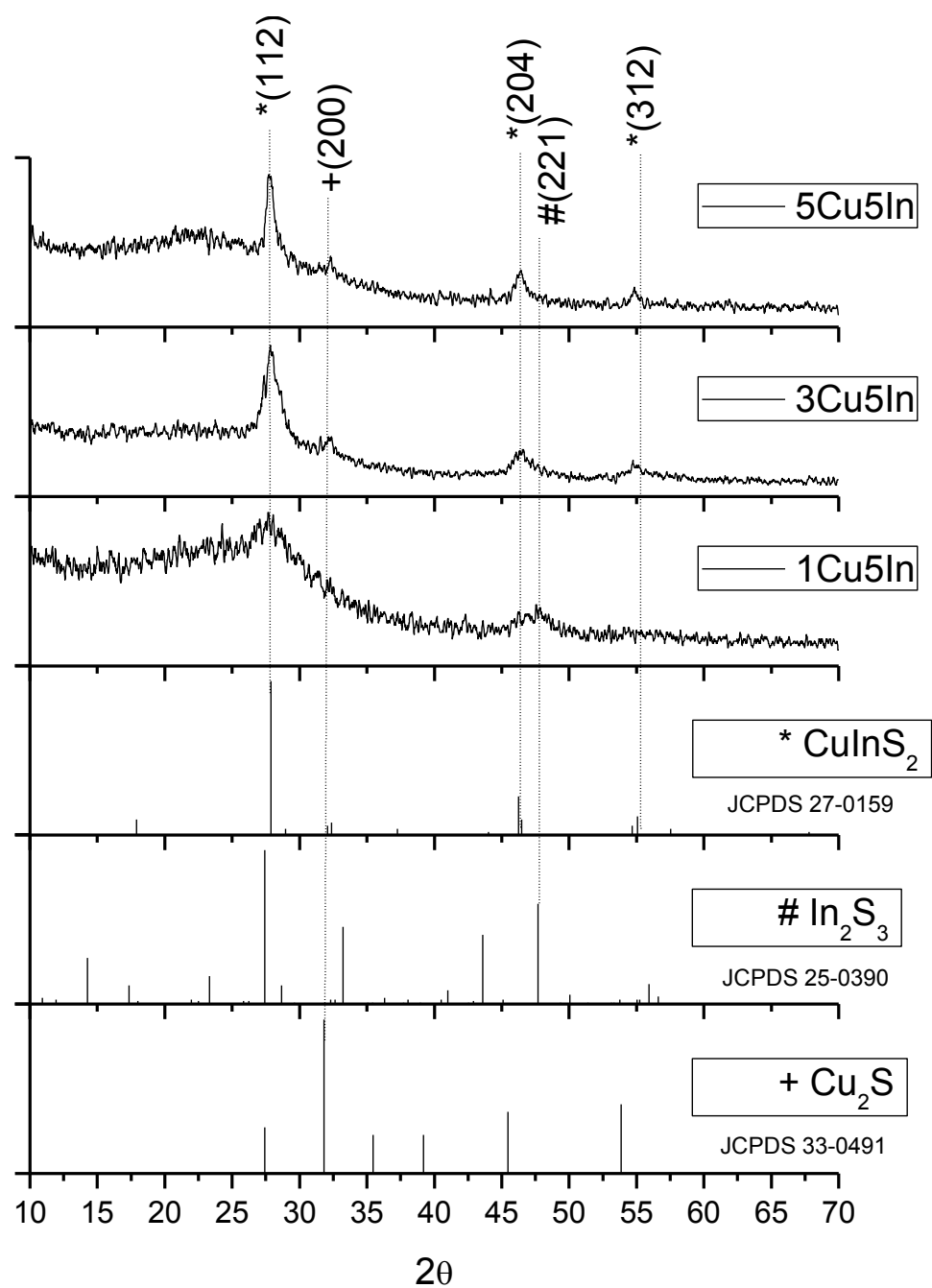
**Figura 4.13.** Difractogramas del  $\text{CuInS}_2$ . Experimentos 1,3 y 5.

En la figura 4.14 se muestran los difractogramas obtenidos para las películas delgadas sintetizadas correspondientes para las muestras 5Cu5In, 3Cu5In y 1Cu5In.

Se encontraron picos de difracción característicos del compuesto CuInS<sub>2</sub> al cual corresponden los planos (112), (204) y (312) presentes en las muestras 5Cu5In, 3Cu5In y 1Cu5In.

Para la muestra 1Cu5In donde hay un menor contenido de Cu<sup>2+</sup> se presenta un cuarto pico de difracción correspondiente al plano #(221) para el compuesto In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

El quinto pico de difracción mostrado en la figura 4.14 es para el plano +(200) que corresponde al compuesto Cu<sub>2</sub>S presente en las muestras 5Cu5In y 3Cu5In.



**Figura 4.14** Difractogramas del  $\text{CuInS}_2$ . Experimentos 5, 7 y 9.

#### 4.2.5 Microscopía electrónica de barrido

En la figura 4.15 se presentan las micrografías obtenidas por SEM para los experimentos de las muestras  $5\text{Cu}_2\text{In}$  y  $5\text{Cu}_4\text{I}$ . En la figura 4.16 se muestran las micrografías obtenidas por SEM para los experimentos  $5\text{Cu}_2\text{In}$  y  $5\text{Cu}_4\text{In}$  con un aumento de  $\times 100,000$  y la escala mostrada es de 100 nm.

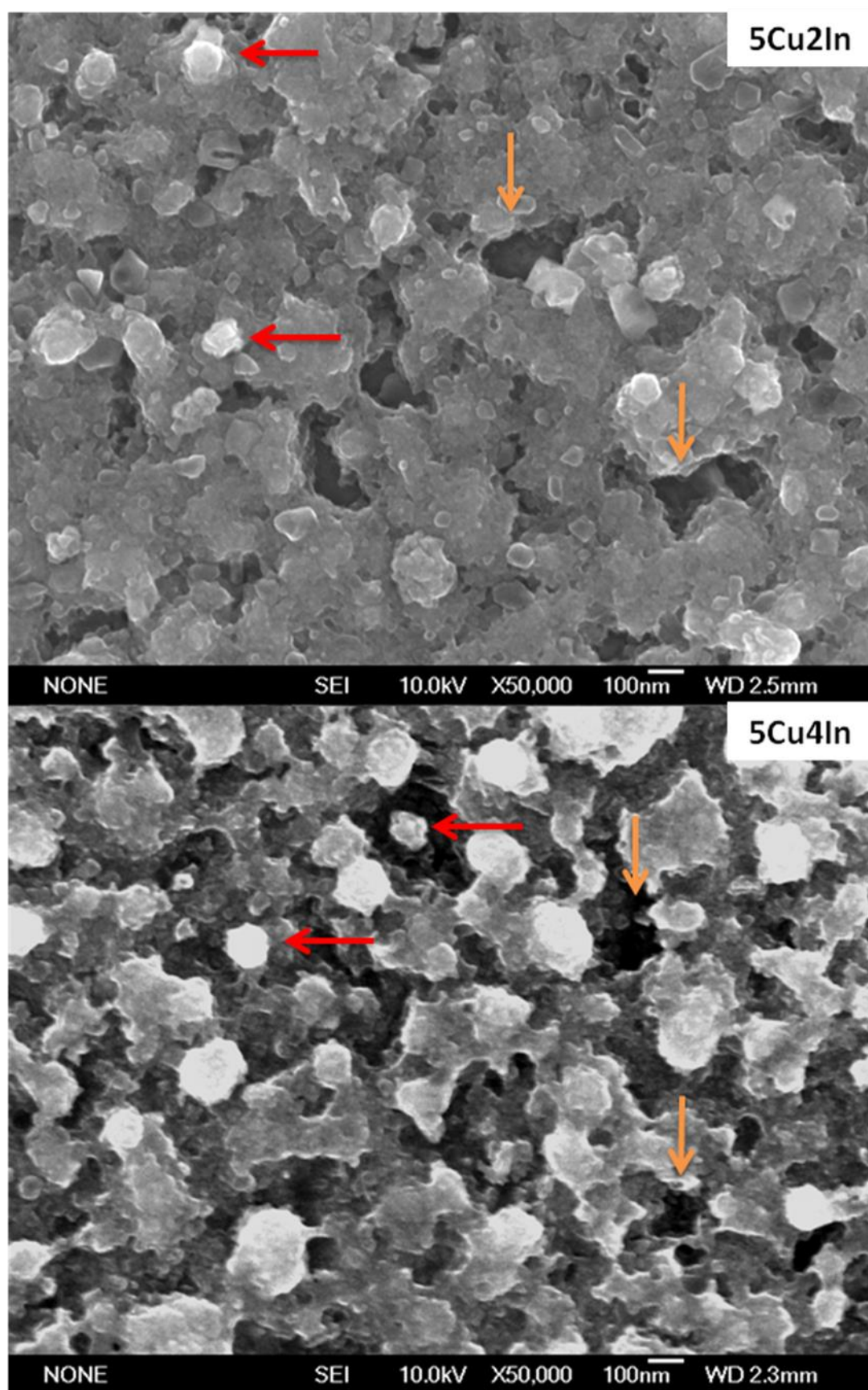
Se observa la obtención de nanopartículas con tamaños promedio de 100 nm. Existe una mayor obtención de nanopartículas en la muestra  $5\text{Cu}_4\text{In}$  que en la muestra  $5\text{Cu}_2\text{In}$ .

En la figura 4.17 se muestra la micrografía obtenida por SEM para el experimento  $5\text{Cu}_5\text{In}$  siendo este el experimento más representativo.

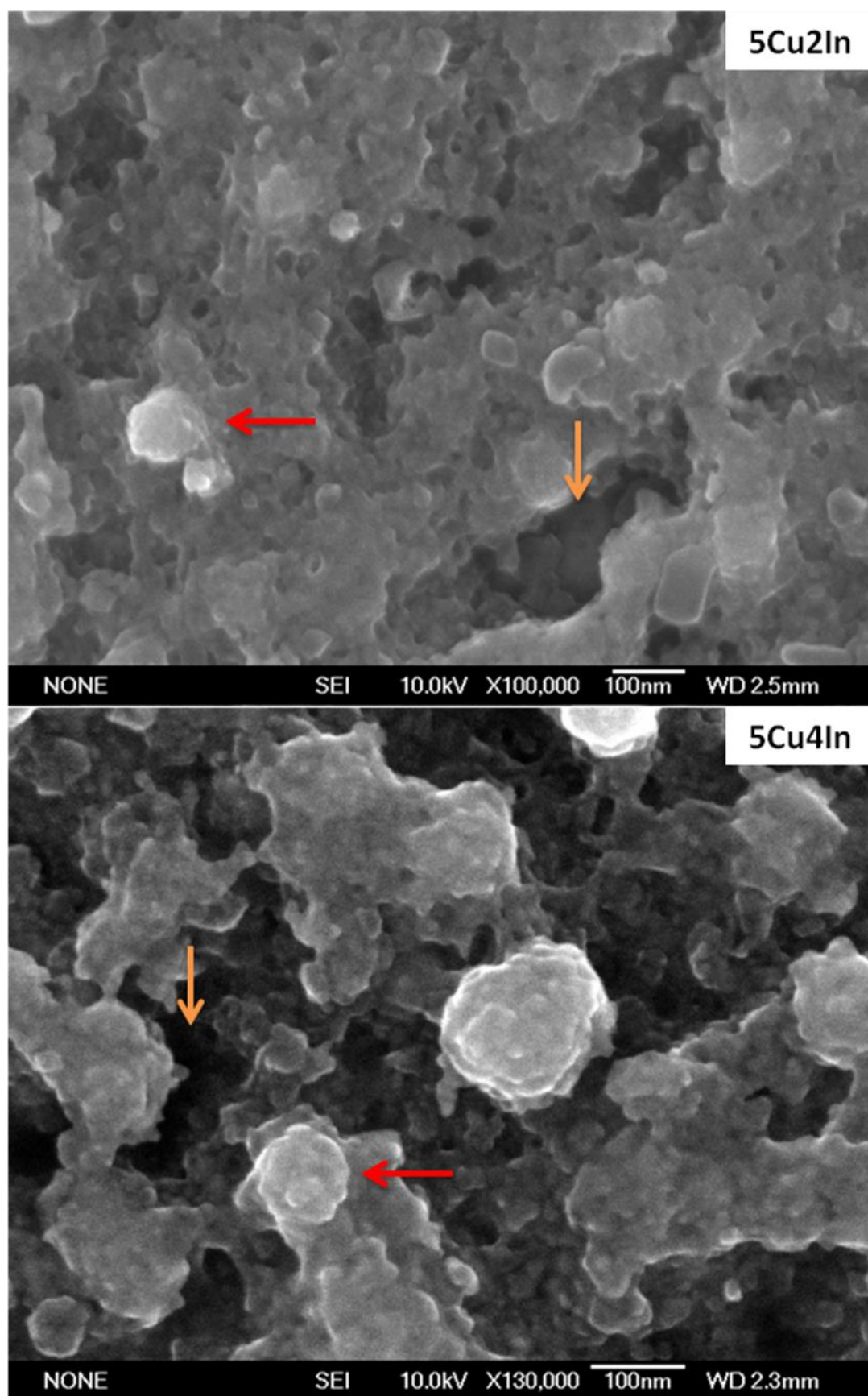
En las micrografías podemos observar las mismas nanopartículas pero con aumentos de  $100,000\times$  en las cuales se puede ver que son aglomerados de partículas más pequeñas las cuales forman dichos aglomerados con diámetros aproximados de 100 nm lo cual es observado en la figura 4.17 que corresponde al experimento representativo  $5\text{Cu}_5\text{In}$ .

También se puede observar como en algunas partes de la muestra se da el rompimiento de la superficie para formar estos aglomerados.



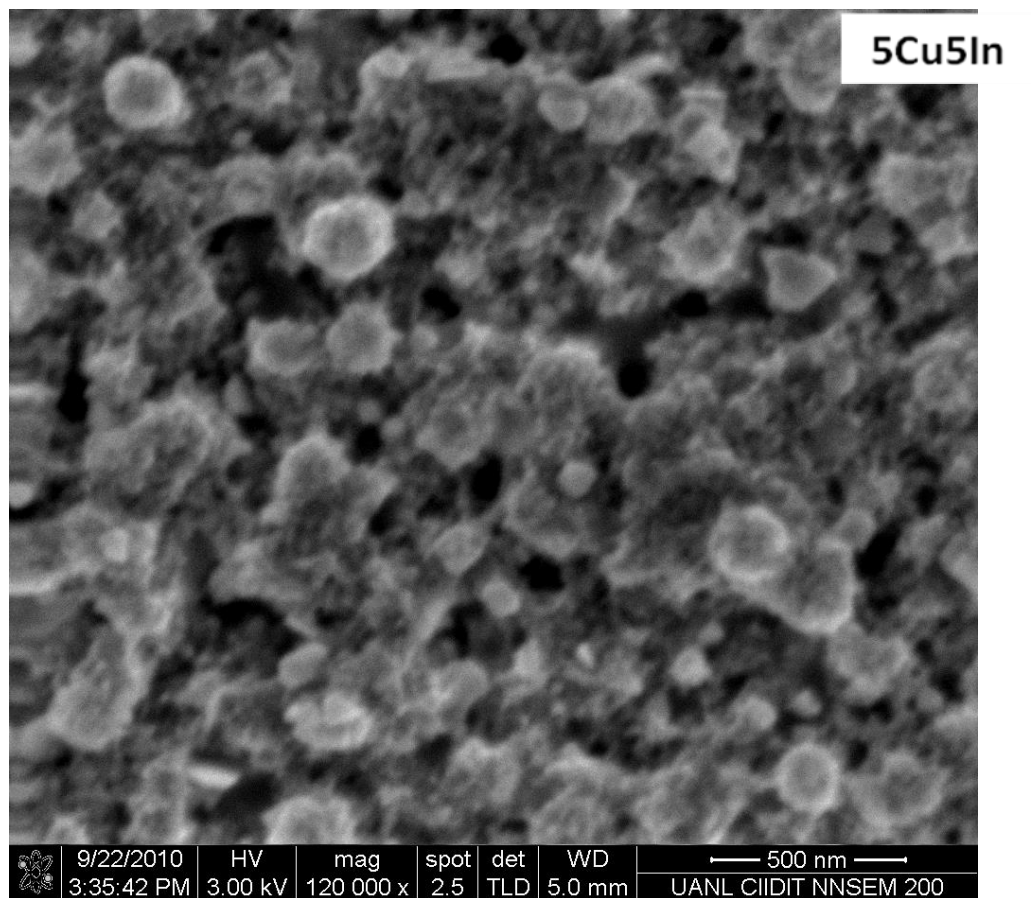


**Figura 4.15** Micrografías de  $\text{CuInS}_2$ . Experimentos 5Cu<sub>2</sub>In y 5Cu<sub>4</sub>In.



**Figura 4.16** Micrografías de  $\text{CuInS}_2$ . Experimentos 5Cu2In y 5Cu4In.

En la figura 4.17 se muestran las micrografías obtenidas por SEM para los experimentos 5Cu5In siendo este el experimento más representativo. Partículas con tamaños promedio de 100 nm y menores son formadas en la superficie de las películas delgadas.



**Figura 4.17** Micrografías de  $\text{CuInS}_2$ . Experimentos 5Cu2In y 5Cu4In.

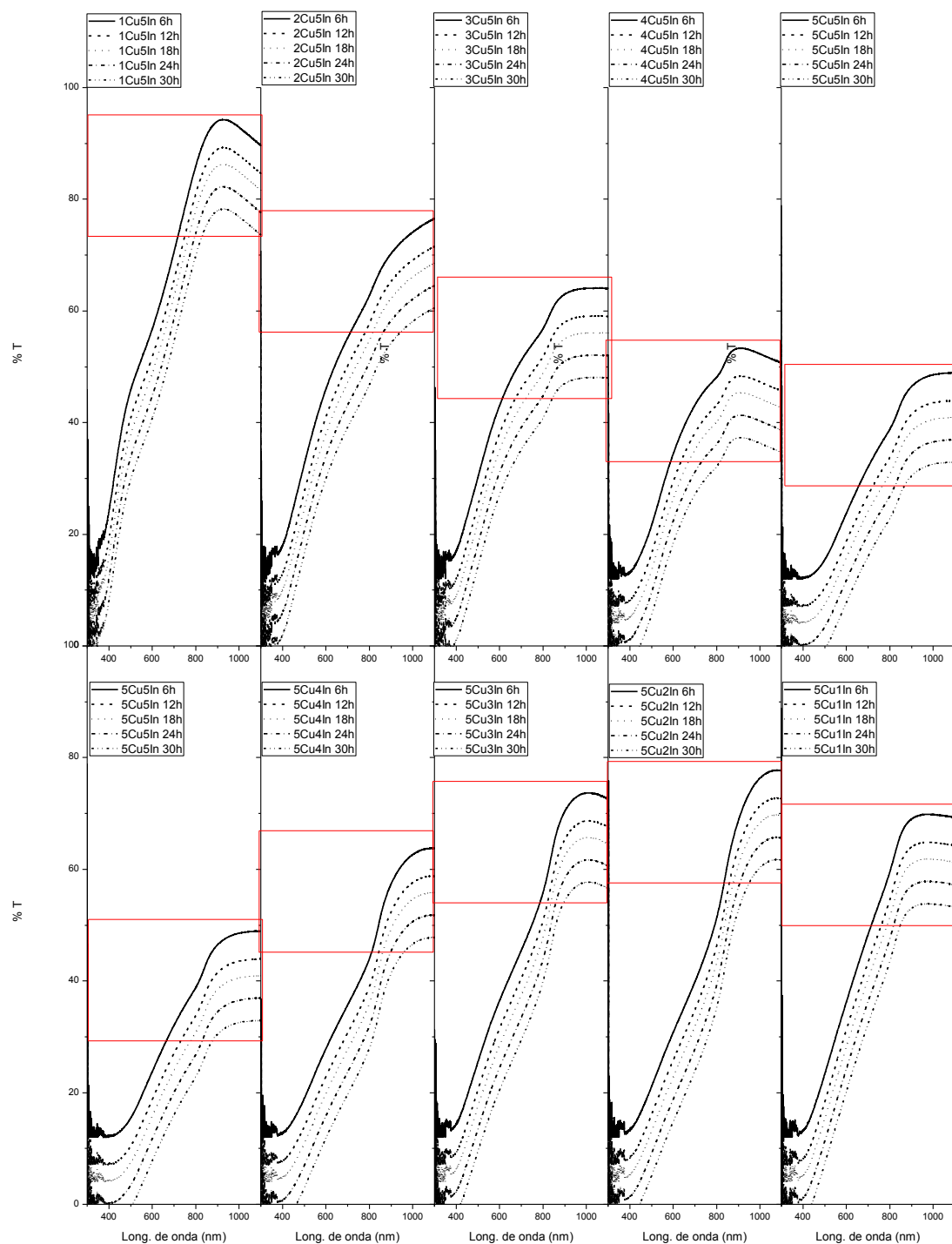
### **4.3 Estudio del efecto del tiempo de deposición**

#### **4.3.1 Espectroscopía de UV-vis**

En la figura 4.18, se muestra en la parte superior los espectros para los experimentos 1Cu5In, 2Cu5In, 3Cu5In, 4Cu5In y 5Cu5In.

Para cada uno de estos experimentos se realizaron depósitos cada 6 horas como se menciona en la sección experimental. En la parte superior de la figura 4.18 la concentración de cobre aumenta de tal manera que la transmitancia disminuye. Así mismo, la forma de las gráficas cambia de forma cuando se aumenta la concentración de cobre.

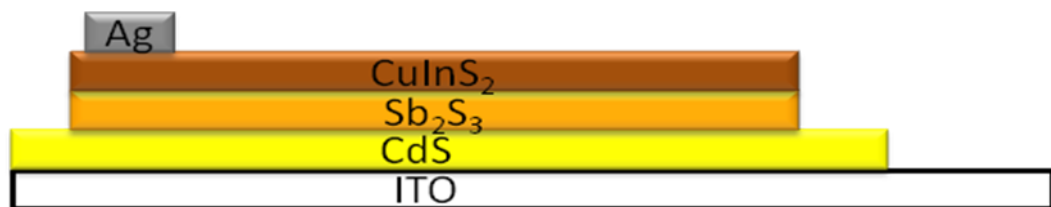
En la parte inferior de la figura 4.18 se muestran los espectros de transmitancia para los experimentos A-E en los cuales la concentración de cobre es constante y la concentración de indio se modifica. La tendencia de las gráficas es que la transmitancia aumenta cuando se disminuye la concentración de indio dando de manera gradual espectros de transmitancia de diferente forma con respecto a la forma de su curvatura, esto dado como referencia los espectros típicos para los compuestos con los cuales se ha tratado en el presente trabajo.



**Figura 4.18.** Espectros de transmitancia para las películas delgadas de  $\text{CuInS}_2$ .

#### 4.4 Estudio del material $\text{CuInS}_2$ en estructuras fotovoltaicas

La estructura fotovoltaica utilizada se muestra en la figura 4.19 en la cual se muestran las diferentes capas de la estructura siendo su función la siguiente:



**Figura 4.19.** Prototipo de celda solar ITO/ $\text{CdS}$ / $\text{Sb}_2\text{S}_3$ / $\text{CuInS}_2$ / Ag

La estructura fotovoltaica utilizada se muestra en la figura 4.19 en la cual se muestran las diferentes capas de la estructura siendo su función la siguiente:

- a) ITO: película conductora y antireflectiva
- b) CdS: capa ventana (tipo n)
- c)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ : capa muy delgada de semiconductor ligeramente tipo p
- d)  $\text{CuInS}_2$ : capa absorbente (tipo p)
- e) Ag: contacto eléctrico

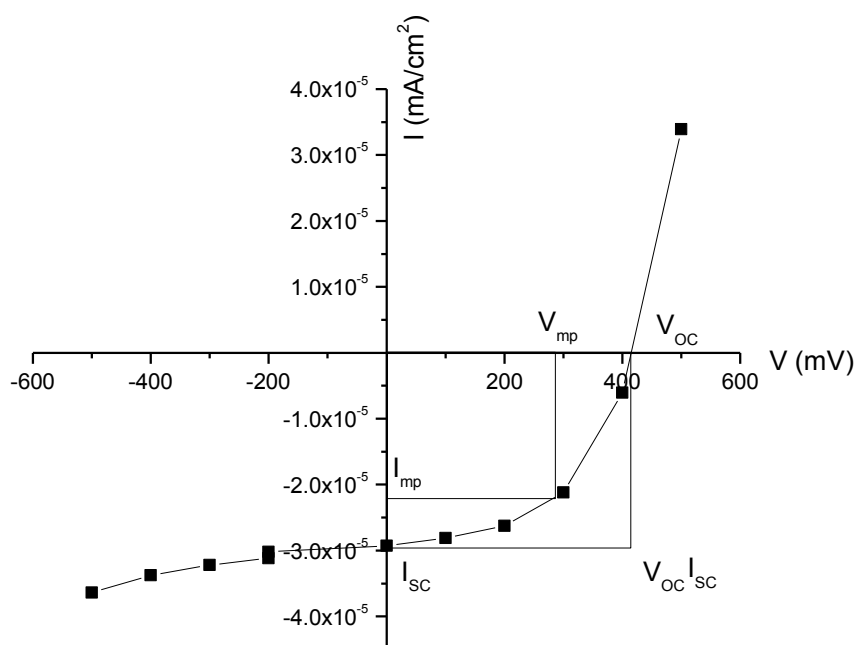


En la figura 4.20 se muestra una imagen de la celda fotovoltaica construída.



**Figura 4.20.** Prototipo de celda solar ITO/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CuInS<sub>2</sub>/Ag

La curva de densidad de corriente vs voltaje es mostrada en la figura 4.21.



**Figura 4.21.** Gráfica  $J$  contra  $V$  de la celda solar ITO/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CuInS<sub>2</sub>/Ag

Para la estructura fotovoltaica ITO/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CuInS<sub>2</sub> fotovoltajes y fotocorrientes fueron observados bajo iluminación de luz blanca con una intensidad de 2 mV/cm<sup>2</sup>.

La figura 4.21 muestra las características I-V de la estructura preparada. La luz incidente produce una densidad de corriente de corto circuito de  $2.95 \times 10^{-5}$  mA/cm<sup>2</sup> y un voltaje de circuito abierto de 418 mV.

De acuerdo con los resultados obtenidos los valores de  $I_{mp}$  y  $V_{mp}$  fueron obtenidos a partir de la curva I-V mostrada en la figura 4.21 esto de acuerdo a la teoría ISC – VOC son obtenidos de la gráfica I-V y en base a los cálculos de la teoría ya conocida ISC – VOC se obtiene el factor de llenado (FF) y el porcentaje de eficiencia ( $\eta$ ), estos valores son resumidos en la tabla 4.7. [33]

**Tabla 4.7.** Parámetros de salida de la celda fotovoltaica

$V_{mp}$	$V_{oc}$	FF
298 mV	418 mV	51.87 %
$I_{mp}$	$I_{sc}$	$\eta$
$-2.15 \times 10^{-5}$ mA/cm <sup>2</sup>	$-2.95 \times 10^{-5}$ mA/cm <sup>2</sup>	0.32 %



## Capítulo 5

### Discusión

#### 4.1 Síntesis y caracterización de películas delgadas de CuInS<sub>2</sub>.

#### 4.2 Caracterización

Los valores de energía de banda prohibida de las películas delgadas fueron calculados a partir de la ecuación

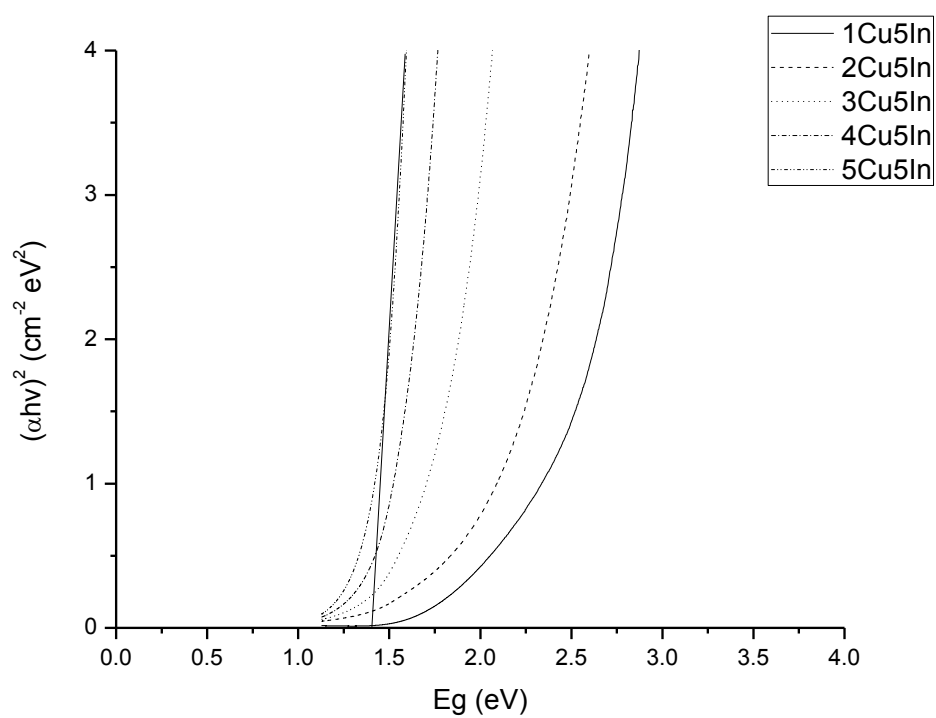
$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^m, \quad (21)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $h\nu$  es la energía del fotón y  $m = 2$  para una transición directa entre las bandas de valencia y de conducción. A partir de estos espectros de UV-vis, la  $E_g$  fue calculada por extrapolación de una línea recta a partir de la curva de absorción hacia el eje de la abscisa. Cuando  $\alpha$  es igual a cero, entonces  $E_g = h\nu$ . La longitud de onda en nanómetros correspondiente a dicha extrapolación se convierte en unidades de energía en electrón volts (eV).

Las curvas de  $(\alpha h\nu)$  contra  $h\nu$  para las películas fueron evaluadas usando la información de las figuras 4.1 y 4.2, y presentados en las figuras 4.5

y 4.7. Estas curvas son útiles como una guía para determinar si la brecha de energía óptica es directa o indirecta, involucrando si es de transición prohibida tomando en cuenta las reglas de selección espectroscópicas. En la figura 4.5 se presenta la gráfica con los valores de  $(\alpha h\nu)^2$  contra  $h\nu$  a partir de los cuales se trazó una línea recta tangente a la recta con intersección hacia el eje de las x para estimar el valor de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ). A partir de la figura 4.5 se encontraron diferentes valores de  $E_g$  para las películas obtenidas en los experimentos 1-5 los cuales se muestran en la Tabla 4.3.

En la figura 4.5 se presenta la gráfica con los valores de  $(\alpha h\nu)^2$  contra  $h\nu$  a partir de los cuales se trazó una línea recta tangente a la recta con intersección hacia el eje de las x para estimar el valor de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ). A partir de la figura 4.5 se encontraron diferentes valores de  $E_g$  para las películas obtenidas en los experimentos 1-5 los cuales se muestran en la Tabla 4.3.

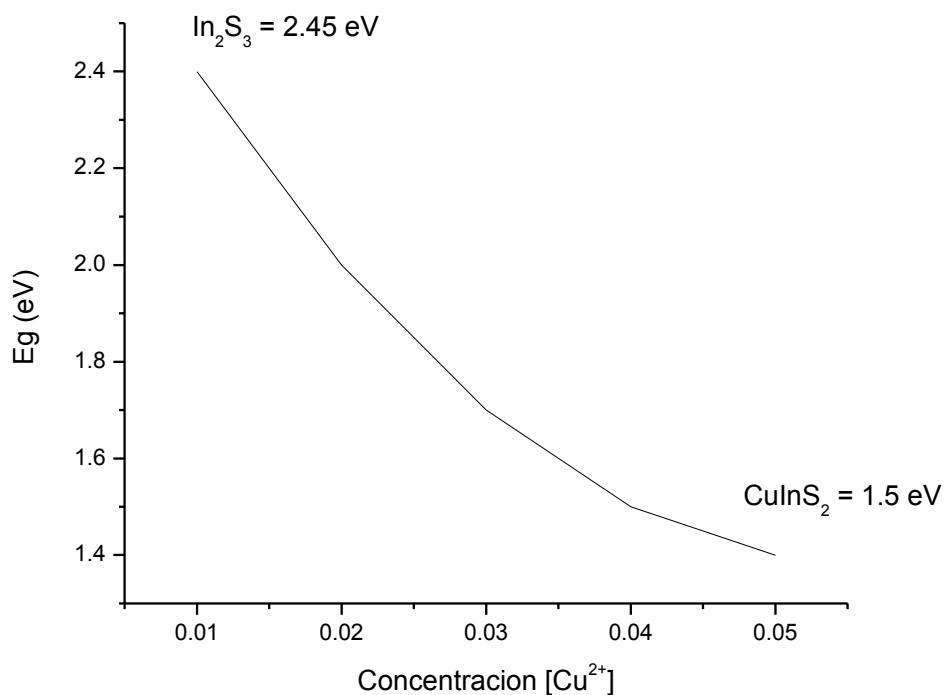


**Figura 4.5.** Curvas de  $(\alpha hv)^2$  contra  $hv$  de películas delgadas de  $\text{CuInS}_2$ .

**Tabla 4.3.** Valores de  $E_g$  obtenidos para  $\text{CuInS}_2$ .

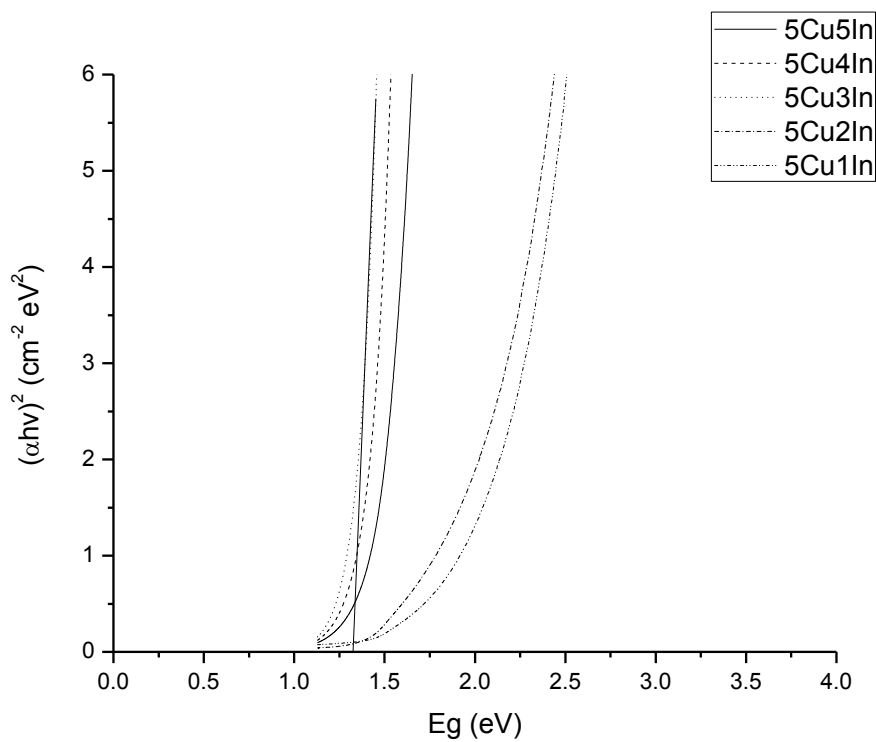
Nomenclatura	$[\text{Cu}^{2+}]$ (M)	$[\text{In}^{3+}]$ (M)	$E_g$ (eV)	$E_g = \text{In}_2\text{S}_3$
1Cu5In	0.01	0.05	2.4	2.45 eV
2Cu5In	0.02	0.05	2	
3Cu5In	0.03	0.05	1.7	
4Cu5In	0.04	0.05	1.5	$E_g = \text{CuInS}_2$
5Cu5In	0.05	0.05	1.45	
				1.53 eV

En la gráfica 4.6 donde se muestra el cambio del valor de la banda de energía prohibida con respecto a la concentración de cobre.



**Figura 4.6.** Curva del cambio de Eg vs concentración de  $Cu^{2+}$ .

Para poder observar mejor el cambio en los valores de Eg entre los compuestos  $In_2S_3$  y  $CuInS_2$  se muestra la gráfica 4.6 donde se muestra el cambio del valor de la banda de energía prohibida con respecto a la concentración de cobre en la cual podemos observar como al aumentar la concentración de cobre el valor de Eg se acerca más al del compuesto  $CuInS_2$  y al ir disminuyendo la concentración de cobre el valor de Eg se acerca más al del compuesto  $In_2S_3$ .

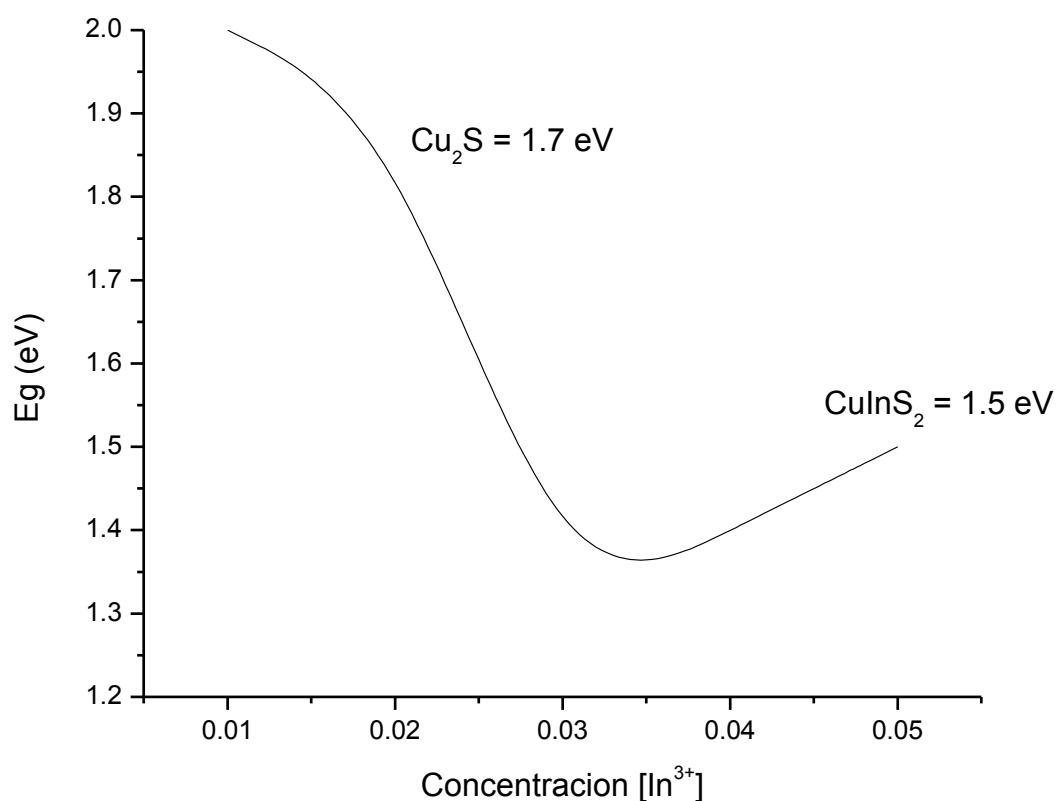


**Figura 4.7.** Curvas de  $(\alpha h\nu)^2$  contra  $h\nu$  de películas delgadas de  $\text{CuInS}_2$ .

**Tabla 4.4.** Valores de  $E_g$  obtenidos para  $\text{CuInS}_2$ .

Nomenclatura	$[\text{Cu}^{2+}]$ (M)	$[\text{In}^{3+}]$ (M)	$E_g$ (eV)	$E_g = \text{CuInS}_2$
5Cu5In	0.05	0.05	1.5	1.53 eV
5Cu4In	0.05	0.04	1.4	
5Cu3In	0.05	0.03	1.3	
5Cu2In	0.05	0.02	1.9	$E_g = \text{Cu}_2\text{S}$ 1.7 eV
5Cu1In	0.05	0.01	2.0	

En la figura 4.8 se muestra el comportamiento de la  $E_g$  con respecto a la concentración de  $\text{In}^{3+}$ .



**Figura 4.8.** Curva del cambio de  $E_g$  vs concentración de  $\text{In}^{3+}$ .

En la figura 4.8 podemos observar el comportamiento de la  $E_g$  con respecto a la concentración de  $\text{In}^{3+}$ , al inicio la concentración de indio es baja lo que da probabilidad a una mayor formación de  $\text{Cu}_2\text{S}$  con un valor de banda de energía prohibida de 1.7, sin embargo para las muestras  $5\text{Cu1In}$  y  $5\text{Cu2In}$  se obtienen valores de  $E_g$  de 2.0 eV y 1.9 eV los cuales son mayores que el valor reportado para el  $\text{Cu}_2\text{S}$ , esto puede ser atribuido a los efectos de confinamiento cuántico de las partículas lo que provoca un aumento en el valor de  $E_g$ , después el valor de  $E_g$  cae por debajo de 1.5 eV lo cual ha sido

explicado anteriormente hasta que al llegar a un aumento estequiométrico de los precursores para la muestra 5Cu5In se obtiene un valor de 1.5 eV el cual es similar al reportado para el CuInS<sub>2</sub>.

En la figura 4.7 se presenta la gráfica con los valores de  $(\alpha h\nu)^2$  contra  $h\nu$  a partir de los cuales se trazó una línea recta tangente a la recta con intersección hacia el eje de las x para estimar el valor de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ). A partir de la figura 4.7 se encontraron diferentes valores de  $E_g$  para las películas obtenidas en los experimentos 5-9 los cuales se muestran en la Tabla 4.4.

Como se puede observar a partir de la Tabla 4.3 la concentración de In<sup>3+</sup> se mantiene constante en los 5 experimentos, pero a partir de que se empieza a aumentar la concentración de Cu<sup>2+</sup> el valor de la energía de banda prohibida empieza a parecerse al valor de  $E_g$  del compuesto de interés, CuInS<sub>2</sub>, cuyo valor para el material en bulto es de 1.53 eV. Un aumento en el valor de  $E_g$  indica efectos de confinamiento cuántico en nanopartículas semiconductoras lo que explica el aumento en el valor de  $E_g$  para los experimentos 2, 3 y 4 [30]. Por otro lado, al ir disminuyendo la concentración de Cu<sup>2+</sup> existe menos cobre disponible para la formación de CuInS<sub>2</sub> lo que da más facilidad a la formación de In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> de tal forma que al tener poca cantidad de cobre y más de indio el valor de  $E_g$  para este experimento sea parecido al valor de  $E_g$  reportado en literatura para el In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> que es de 2.45 eV [31].

En la figura 4.7 se presenta la gráfica con los valores de  $(\alpha h\nu)^2$  contra  $h\nu$  a partir de los cuales se trazó una línea recta tangente a la recta con intersección hacia el eje de las x para estimar el valor de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ). A partir de la figura 4.7 se encontraron diferentes valores de  $E_g$  para las películas obtenidas en los experimentos 5-9 los cuales se muestran en la Tabla 4.4.

Como podemos observar en la tabla 4.4 los valores de  $E_g$  no siguen un comportamiento lineal sino que su valor cambia de diferente manera, por ejemplo, para la muestra 5Cu5In donde existe la misma estequiometría se obtiene un valor de  $E_g$  de 1.5 eV el cual es similar al del material de interés CuInS<sub>2</sub> con  $E_g$  de 1.53 eV, sin embargo, a medida que disminuimos la concentración de indio en el sistema el valor de  $E_g$  cae más abajo del material de estudio, es decir, para las muestras 5Cu4In y 5Cu2In se obtienen valores de  $E_g$  de 1.4 eV y 1.2 eV respectivamente. En la literatura encontramos que la absorción por debajo del valor de la banda de energía prohibida ya no es tan desconocida para los materiales CuInS<sub>2</sub> y CuInSe<sub>2</sub>; esto ha sido observado en películas delgadas y muestras policristalinas. Esto puede ser atribuido a los defectos de superficie y a las fronteras de grano. En teoría, ambas pueden ser disminuidas con el incremento en la temperatura de síntesis de la muestra para que las partículas crezcan en tamaño y los defectos de superficie puedan ser disminuidos con el calentamiento de la muestra [32].



En el 2005 Sung-Hwan Han y colaboradores reportaron el crecimiento de películas delgadas nanocristalinas de  $\text{CuInS}_2$  en medio alcalino obtenidas a temperatura ambiente con tamaños de partícula menores a 50 nm, la energía de banda prohibida en su trabajo es mayor a 1.91 eV con respecto a lo reportado para el  $\text{CuInS}_2$  (1.5 eV), similar a los resultados que se obtienen en este trabajo con respecto al valor de  $E_g$ . Esto es porque las películas delgadas con materiales amorfos o nanocristalinos presentan valores de energía de banda prohibida mayores que los reportados para el material en bulto. Esto soportado por otros trabajos [33].

Por otro lado, el trabajo de Jijun Qui publicado en el 2006 donde reporta la obtención de películas delgadas de  $\text{CuInS}_2$  por el método de deposición sucesiva de iones, estudiando el efecto de la relación de  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$  durante la síntesis encontrando valores de  $E_g$  de 1.3 eV y similares, sin embargo, el estudio no está enfocado a obtener partículas en tamaño nanométrico sino en obtener películas delgadas más homogéneas por lo que el valor de  $E_g$  que encontraron es parecido al material en bulto (1.5 eV), utilizando altas concentraciones de  $[\text{Cu}] = 0.1$  se obtienen resultados diferentes lo cual explica las diferencias entre los valores de  $E_g$  reportados con los obtenidos en este trabajo.

### 4.2.3 Conductividad

Para realizar las mediciones eléctricas de las películas se pintaron un par de electrodos de plata con una separación,  $L$ , de 1 cm entre ellos y una longitud,  $W$ , de 1 cm. Posteriormente se llevó a cabo la medición de corriente vs tiempo en oscuridad e iluminación en intervalos de 10 segundos empezando en oscuridad y aplicando un voltaje de 0.1 V en cada una de las muestras, esto se realizó con la ayuda de un sistema computarizado donde se emplea una fuente de voltaje programable Keithley 230 y un electrómetro Keithley 619.

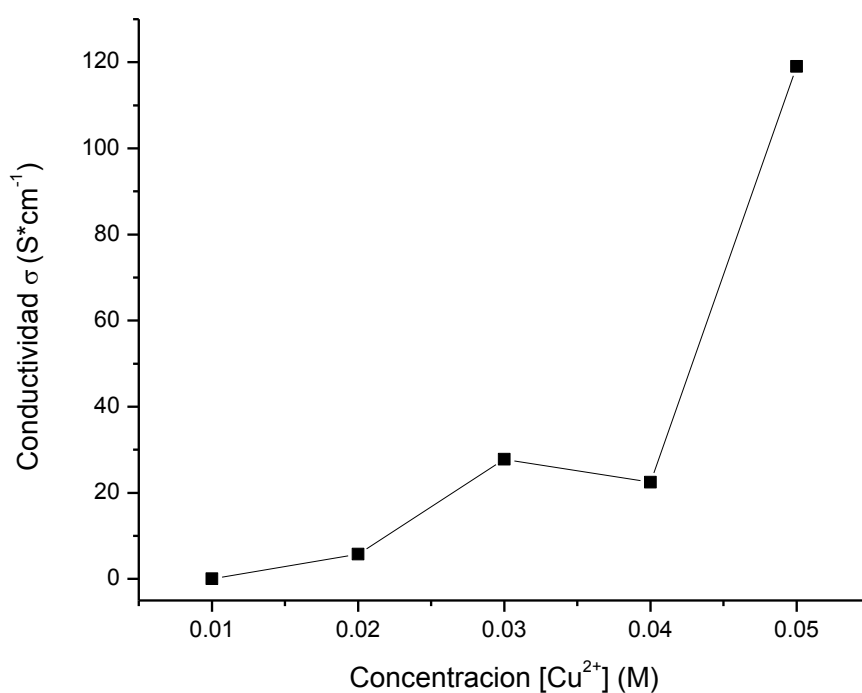
Para comprobar que existe una conductividad en el material y que se cumple la ley de Ohm, se realizó una curva corriente-potencial (I-V) la cual se muestra en la figura 4.9 donde se puede observar que se cumple la ley de Ohm por lo que el material presenta conductividad y resistencia.

Posteriormente se realizaron las curvas de fotorespuesta para cada una de las películas, en la figura 4.10 se muestra la gráfica de corriente vs tiempo aplicando un voltaje de 1 V para la muestra 5Cu5In siendo esta la representativa y potencial para su uso en celdas solares.

A partir de las curvas obtenidas llamadas curvas de fotorespuesta se obtienen los valores de la conductividad de las películas las cuales se calcularon mediante los datos de la medición de la corriente en oscuridad y

los datos de los espesores, justo como se describe en la ecuación de la conductividad arriba mencionada. Estos valores de conductividad se graficaron contra las concentraciones de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{In}^{3+}$  utilizadas para obtener las películas delgadas y se presentan en las figuras 4.11 y 4.12.

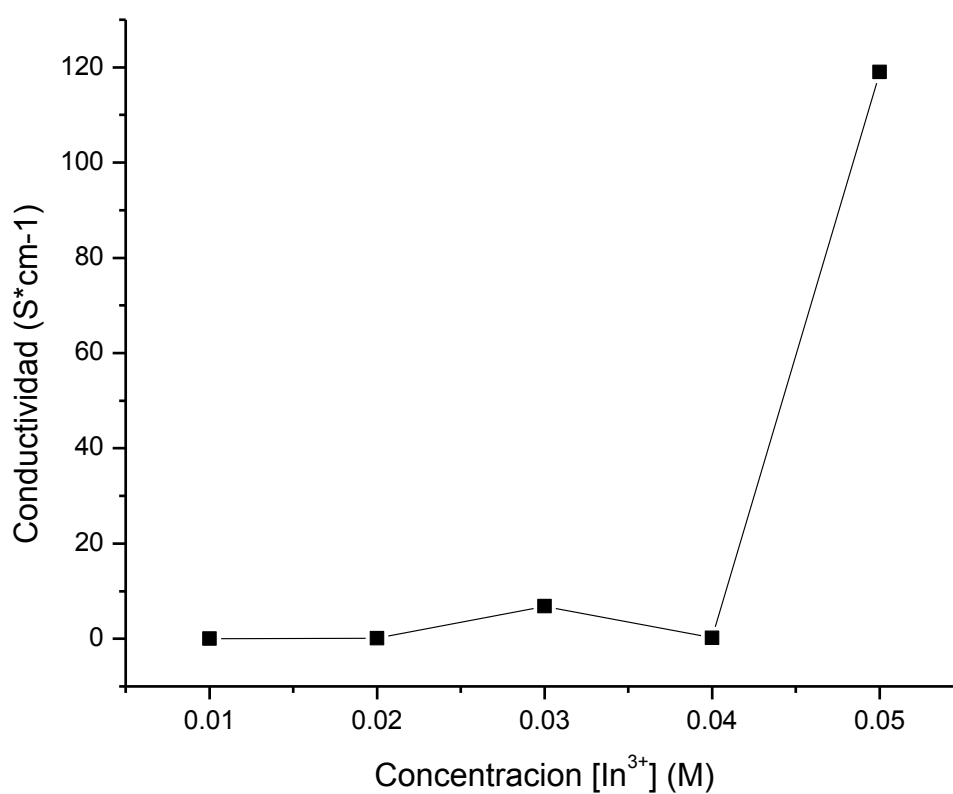
Los valores de conductividad obtenidos para las películas delgadas son mostrados en la tabla 4.5 y 4.6.



**Figura 4.11.** Curva del cambio de la conductividad vs concentración de  $\text{Cu}^{2+}$ .

**Tabla 4.5.** Valores de conductividad obtenidos para CuInS<sub>2</sub>.

Nomenclatura	[Cu <sup>2+</sup> ] (M)	[In <sup>3+</sup> ] (M)	$\sigma$ (S*cm <sup>-1</sup> )
1Cu5In	0.01	0.05	1.01E-4
2Cu5In	0.02	0.05	5.79E+0
3Cu5In	0.03	0.05	2.78E+1
4Cu5In	0.04	0.05	2.25E+1
5Cu5In	0.05	0.05	1.19E+2



**Figura 4.12.** Curva del cambio de la conductividad vs concentración de In<sup>3+</sup>.

**Tabla 4.6.** Valores de conductividad obtenidos para CuInS<sub>2</sub>.

Nomenclatura	[Cu <sup>2+</sup> ] (M)	[In <sup>3+</sup> ] (M)	$\sigma$ (S*cm <sup>-1</sup> )
<b>5Cu5In</b>	0.05	0.05	1.19E+2
<b>5Cu4In</b>	0.05	0.04	2.15E-1
<b>5Cu3In</b>	0.05	0.03	6.82E+0
<b>5Cu2In</b>	0.05	0.02	1.27E-1
<b>5Cu1In</b>	0.05	0.01	2.74E-2

En dichas gráficas se puede observar que el comportamiento del valor de la conductividad en las películas delgadas de CuInS<sub>2</sub> aumenta cuando aumentamos la concentración de Cu<sup>2+</sup> y como en esta serie de experimentos los cuales se muestran en la gráfica 4.11 mantenemos constante la concentración de In<sup>3+</sup> a 0.05 M el mayor valor de conductividad pertenece al experimento 5Cu5In donde tenemos la misma concentración de metales y por lo tanto misma estequiometría, este aumento en la conductividad al acercarnos a la estequiométrica adecuada es lo esperado para el compuesto CuInS<sub>2</sub> ya que repercutirá en el desempeño de las estructuras fotovoltaicas de las cuales se hablará más adelante en este trabajo.

En el otro extremo tenemos que cuando la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  es baja la estequiométrica no es la correcta y por lo tanto el valor de la conductividad es baja, lo cual se puede observar en la tabla 4.5.

Continuando con la serie de experimentos en los cuales se mantiene constante la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  a 0.05 M y se varia la concentración de  $\text{In}^{3+}$  se muestra el comportamiento de la conductividad en la gráfica 4.12 donde se observa que conforme nos acercamos a una estequiométrica similar entre ambos metales el valor de la conductividad aumenta lo cual es lo esperado para el compuesto  $\text{CuInS}_2$  esto en el caso del experimento 5Cu5In, de igual manera el aumento en la conductividad repercutirá en las propiedades de las estructuras fotovoltaicas de las cuales se hablará más adelante. Los valores obtenidos para la conductividad en estos experimentos son mostrados en la tabla 4.6 donde se observa que cuando la estequiometria no es igual entre ambos metales la conductividad es muy baja lo cual no es favorable para una estructura fotovoltaica que donde se espera que la conductividad del material sea relativamente alta.

A pesar de que en este estudio no se contempló la determinación del tipo de semiconductor obtenido en las películas delgadas (tipo-p y tipo-n), existen referencias a esto de acuerdo a la modificación de la relación  $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{In}^{3+}]$  durante la síntesis. U. Cano y colaboradores en el 2004 reportan la obtención de películas delgadas de  $\text{CuInS}_2$  pro el método de

electrodeposición en sustratos de acero inoxidable, donde por medio de técnicas electroquímicas determinan que la relación de  $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{In}^{3+}]$  afecta las propiedades del material, encontrando que:

- i) Cuando se tiene la igualdad  $[\text{Cu}^{2+}]=[\text{In}^{3+}]$  se obtiene un semiconductor tipo-n.
- ii) Cuando la concentración de Cobre es más alta que la de Indio o la concentración de Indio más alta que la de Cobre el material se comporta como semiconductor tipo-p.

De igual manera se encuentra el trabajo realizado por Mittleman y colaboradores siendo uno de los primeros trabajos donde se estudia el comportamiento semiconductor del material publicado en 1979 donde los resultados de Mittleman coinciden con los de Cano. [35].

Tomando esto como base, es necesario realizar pruebas para determinar el tipo de conductividad que se obtiene en las películas delgadas obtenidas en esta tesis, esto como trabajo a futuro.

#### **4.2.4 Difracción de Rayos-X**

En la figura 4.13 se muestran los difractogramas obtenidos para las películas delgadas sintetizadas correspondientes para las muestras 5Cu1In, 5Cu3In, 5Cu5In en la cuales se modificó la concentración de  $\text{In}^{3+}$  y se dejó

constante la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$ , así como también se muestran los patrones de difracción para los compuestos  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$  y  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

Se pueden observar los picos de difracción que corresponden para el  $\text{CuInS}_2$  el cual presenta los planos de difracción (112), (204) y (312) lo cual indica la presencia del compuesto de interés, esto es corroborado mediante la técnica de UV-vis como se mencionó anteriormente. También podemos observar la presencia de un cuarto pico que corresponde al plano (200) el cual indica la presencia del  $\text{Cu}_2\text{S}$ , este pico de difracción es el de mayor intensidad de acuerdo al patrón de difracción del  $\text{Cu}_2\text{S}$  mientras que los otros picos de este compuesto podrían estar traslapados con los picos del  $\text{CuInS}_2$ . No existe la presencia de  $\text{In}_2\text{S}_3$  ya que durante los experimentos analizados se está modificando la concentración de  $\text{In}^{3+}$  y se deja constante la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$ , esto quiere decir que para la muestra 5Cu1In hay una menor cantidad de  $\text{In}^{3+}$  por lo hay un favorecimiento hacia la formación de  $\text{Cu}_2\text{S}$  en la muestra.

En la figura 4.14 se muestran los difractogramas obtenidos para las películas delgadas sintetizadas correspondientes para las muestras 5Cu5In, 3Cu5In y 1Cu5In en las cuales se modificó la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  y se dejó constante la concentración de  $\text{In}^{3+}$ , así como también se vuelven a mostrar los patrones de difracción para los compuestos  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$  y  $\text{Cu}_2\text{S}$ .



Nuevamente se observan los picos de difracción que corresponden a los planos (112), (204) y (302) del  $\text{CuInS}_2$  lo que también indica para estas muestras la obtención del material de interés. También se observan dos picos extras, el primero perteneciente al plano (200) que corresponde al compuesto  $\text{Cu}_2\text{S}$ , este pico disminuye hasta desaparecer a medida que disminuye la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  porque hay menos presencia de este elemento para favorecer la formación del  $\text{Cu}_2\text{S}$

Por otro lado, el segundo pico extra corresponde al plano (221) lo cual indica la presencia del  $\text{In}_2\text{S}_3$  y como se puede observar aparece a medida que disminuye la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  lo que significa que hay más  $\text{In}^{3+}$  disponible para la formación del  $\text{In}_2\text{S}_3$ .

La cristalinidad de las películas con el exceso de Indio es baja, lo cual puede ser explicado por los defectos intrínsecos del Indio en los sitios de Cobre y los sitios intersticiales de Indio. Por otro lado, la alta cristalinidad de las películas con el exceso de Cobre es atribuida a la alta movilidad de los iones de Cobre. Esto concuerda con lo obtenido por Jijun Qiu en el 2006 en donde los difractogramas son modificados por el exceso de cobre o de indio.

[36]

#### 4.2.5 Microscopía electrónica de barrido

En la figura 4.15 se presentan las micrografías obtenidas por SEM para los experimentos de las muestras  $5\text{Cu}_2\text{In}$  y  $5\text{Cu}_4\text{In}$  en las cuales se puede observar como el aumento en la concentración de  $\text{In}^{3+}$  provoca una mayor formación de nanopartículas con un diámetro alrededor de los 100 nm, a diferencia de la muestra  $5\text{Cu}_2\text{In}$  donde hay una menor cantidad de  $\text{In}^{3+}$  se observan pocas nanopartículas con el mismo tamaño aproximado de 100 nm.

También podemos observar como las grietas en la muestra con mayor contenido de  $\text{Cu}^{2+}$  son más profundas que para la muestra  $5\text{Cu}_2\text{In}$ , esto se debe a que a una mayor cantidad de  $\text{In}^{3+}$  se favorece la formación de  $\text{CuInS}_2$  como se mencionó anteriormente, lo que da como resultado una mayor formación de nanopartículas y al momento de darse esta formación de nanopartículas se produce una mayor formación de grietas con mayor profundidad lo cual ha sido reportado por otros grupos de investigación como los mencionados en los antecedentes de este trabajo.

En la figura 4.16 se muestran las micrografías obtenidas por SEM para los experimentos  $5\text{Cu}_2\text{In}$  y  $5\text{Cu}_4\text{In}$  con un aumento de X 100,000 y la escala mostrada es de 100 nm.

En las micrografías podemos observar las mismas nanopartículas pero ya con mas aumentos se puede ver que son aglomerados de partículas más

pequeñas las cuales forman estos aglomerados con diámetros aproximados de 100 nm lo cual es observado en la figura 4.17 que corresponde para la muestra representativa 5Cu5In. También se puede observar como en algunas partes se da el rompimiento de la superficie para formar estos aglomerados.

Las observaciones en SEM realizadas sobre las películas delgadas de CuInS<sub>2</sub> con diferentes concentraciones de [In<sup>3+</sup>] son mostradas en las figuras se observa la formación de partículas. La rugosidad de las películas se incrementa con el aumento de la concentración de In<sup>3+</sup> en la mezcla inicial de precursores. Las películas delgadas con concentraciones equivalentes de Cobre e Indio son rugosas debido a la formación de partículas más grandes y a una mayor formación de estas en forma de aglomerados como se muestra en la figura 4.17. Este efecto indica la formación de la fase CuInS<sub>2</sub> segregada en toda la película y que esta formación de partículas se da debido a la alta movilidad del Cobre y del Indio [37].

### **4.3 Estudio del efecto del tiempo de deposición**

#### **4.3.1 Espectroscopía de UV-vis**

En la figura 4.18, se muestra en la parte superior los espectros para los experimentos 1Cu5In, 2Cu5In, 3Cu5In, 4Cu5In y 5Cu5In. Para cada uno de

estos se realizaron depósitos cada 6 horas como se mencionó en la sección experimental. En cada uno de los espectros podemos observar que a medida que aumenta el tiempo de depósito el % de transmitancia disminuye esto debido a que la película crece en grosor.

De igual manera se observa el comportamiento de la transmitancia a medida que aumentamos la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$ , en un inicio la concentración es muy baja por lo que como ya se mencionó anteriormente se favorece la formación de  $\text{In}_2\text{S}_3$  y una de las propiedades de este compuesto es de dar una mayor transmitancia por lo que al ir aumentando la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  se observa la disminución de la transmitancia a lo largo de las gráficas mostradas en la parte superior de la figura 4.16.

En la parte inferior de la figura 4.16 se muestran los espectros para los experimentos 5Cu5In, 5Cu4In, 5Cu3In, 5Cu2In, 5Cu1In. Para cada una de estas también se realizaron depósitos cada 6 horas como se mencionó en la sección experimental. También podemos observar que a medida que aumenta el tiempo de depósito el % de transmitancia disminuye esto debido a que aumenta el grosor de las películas delgadas. A su vez se observa el comportamiento de la transmitancia a medida que disminuimos la concentración de  $\text{In}^{3+}$ , en un inicio las concentraciones de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{In}^{3+}$  son las mismas por lo que se favorece mayoritariamente la formación de  $\text{CuInS}_2$  pero si mantenemos constante la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  y disminuimos la

concentración de  $\text{In}^{3+}$  observamos que el porcentaje de transmitancia tiende a aumentar esto debido a que como se va favoreciendo la formación del  $\text{Cu}_2\text{S}$  una de sus características en comparación con el compuesto ternario  $\text{CuInS}_2$  es de dar una mayor transmitancia pero no mayor a la que presenta el  $\text{In}_2\text{S}_3$ .

#### **4.4 Estudio del material $\text{CuInS}_2$ en estructuras fotovoltaicas**

La estructura fotovoltaica utilizada se muestra en la figura 4.19 en la cual se muestran las diferentes capas de la estructura siendo su función la siguiente:

- a) ITO: película conductora y antireflectiva
- b) CdS: capa ventana (tipo n)
- c)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ : capa muy delgada de semiconductor ligeramente tipo p
- d)  $\text{CuInS}_2$ : capa absorbente (tipo p)
- e) Ag: contacto eléctrico

En la figura 4.20 se muestra una imagen de la celda fotovoltaica construída de acuerdo a lo mencionado anteriormente.

La prueba se llevó a cabo midiendo la densidad de corriente aplicando un voltaje desde -0.5 V a 0.5 V. Para esta prueba se iluminó la celda por debajo del ITO utilizando un foco de 2 mW/cm<sup>2</sup>.

La respuesta fotovoltaica de la celda solar ITO/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CuInS<sub>2</sub>/Ag es estimado bajo una iluminación de 2 mW/cm<sup>2</sup>. La curva de densidad de corriente vs voltaje es mostrada en la figura 4.21. De la gráfica obtenemos los parámetros de salida de la celda: voltaje de circuito abierto,  $V_{OC} = 418$  mV, densidad de corriente de corto circuito,  $J_{SC} = -2.95 \times 10^{-5}$  mA/cm<sup>2</sup>, factor de llenado, FF = 51.87 % y la eficiencia de conversión,  $\eta = 0.32$  %, estos valores son resumidos en la tabla 4.7. Los resultados de la prueba preliminar reflejan que la heterounión CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CuInS<sub>2</sub> depositado por el método de deposición en baño químico tiene una buena respuesta fotovoltaica, la eficiencia de conversión todavía tiene mucho potencial para ser mejorada.

La baja eficiencia de la celda es producida a factores que afectan la misma y que tienen que ver con las condiciones de obtención de la misma y a las propiedades físicas (como lo es el grosor de las películas) y químicas (hablando de la composición química) de los materiales usados para la construcción de la celda.

Debido a que esta tesis no está enfocada a un estudio profundo y/o a maximizar el porcentaje de eficiencia de la celda, los valores obtenidos son bajos ya que los espesores de cada una de las capas no se conocen con exactitud pero debido a las condiciones de síntesis estas capas pueden llegar a ser hasta del orden de micras, considerando que para las películas delgadas de CuInS<sub>2</sub> depositadas se estiman grosores en el orden de nanómetros, las

capas de mayores grosores podrían estar opacando el funcionamiento de las capas de menor grosor, esto también podría estar generando muchas pérdidas en la regeneración de huecos-portadores de carga en el proceso fotovoltaico resultando en una baja eficiencia.

Otro de los factores a considerar que podrían estar produciendo una baja eficiencia es la generación de cortos circuitos entre las capas que conforman la celda, el método de deposición en baño químico permite depositar películas en el área deseada pero existe la necesidad de cubrir un área con cinta teflón para depositar capas posteriores, por lo tanto, no se sabe con seguridad que el área cubierta por la cinta teflón este 100% sellada para que no haya filtración del baño químico entre las otras capas depositadas.

Como trabajo a futuro está considerado realizar un estudio profundo que considere aumentar la eficiencia de la celda, optimizando los grosores de las capas que conforman la celda y una mejor deposición para evitar la generación de cortos circuitos generados entre las capas depositadas, así como estudiar el efecto que tiene los grosores de las demás capas en la eficiencia de la celda.

Existen reportadas diferentes eficiencias obtenidas para celdas solares utilizando diferentes métodos de deposición, por ejemplo, el trabajo de Hepp y colaboradores en el 2005 donde reportan una eficiencia del 1.0 % utilizando

la celda Al/ZnO:F/CdS/CuInS<sub>2</sub>/Mo/Vidrio bajo una iluminación AM0. La baja eficiencia de la celda se debe a la pobre unión entre las capas por lo que se produce una alta resistencia, esto a pesar de que utilizan el método de deposición por vapor químico el cual es sofisticado pero a la vez costoso. [38]

Lewerenz y colaboradores reportan eficiencias del 8% cuando retiran mediante métodos químicos las fases resultantes de Cu<sub>2</sub>S y CuS sobre la superficie del CuInS<sub>2</sub> antes de depositar las demás capas lo que podría estar produciendo la baja eficiencia ya que inicialmente antes de retirar estas fases se obtienen eficiencias del 3 %.

Por lo antes mencionado, existen diversos factores que afectan las propiedades de una celda solar, desde los grosores de las capas hasta las condiciones iniciales de síntesis de la celda como las propiedades intrínsecas de los materiales, debido a esto es necesario realizar un estudio profundo si se quiere mejorar la eficiencia de una celda con el material estudiado en esta tesis, sin embargo, no era el propósito principal de esta investigación.



## Capítulo 6

### Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos se concluye que

Por medio de la técnica de UV-vis se comprueba que el % T tiende a disminuir a medida que aumentamos la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{In}^{3+}$  debido al aumento del espesor de las películas delgadas.

El valor de  $E_g$  presenta la siguiente tendencia: misma concentración de precursores el valor de  $E_g$  es cercano al reportado para el  $\text{CuInS}_2$ ; menor concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  el valor de  $E_g$  es cercano al reportado para el  $\text{In}_2\text{S}_3$  debido al favorecimiento para la formación de este compuesto y a menor concentración de  $\text{In}^{3+}$  el valor de  $E_g$  es similar al reportado para el  $\text{Cu}_2\text{S}$  debido al favorecimiento para la formación del sulfuro de cobre.

Se obtuvieron valores de  $E_g$  similares reportados para el compuesto de interés de este trabajo,  $\text{CuInS}_2$ ,  $E_g = 1.5 \text{ eV}$ .

Mediante la técnica de DRX se corrobora la obtención del compuesto  $\text{CuInS}_2$  presentando los planos de difracción (112), (204) y (312). Al disminuir la concentración de  $\text{In}^{3+}$  se favorece la formación del  $\text{Cu}_2\text{S}$  donde aparece el pico de difracción que corresponde al plano (200) característico del  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Al

disminuir la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  se favorece la formación de  $\text{In}_2\text{S}_3$  por lo que aparecen los picos correspondientes al plano (221) característico de este compuesto.

Utilizando la técnica de SEM se comprueba la obtención de nanopartículas de  $\text{CuInS}_2$  con diámetros aproximados de 100 nm. A mayor concentración de  $\text{In}^{3+}$  se produce una mayor formación de nanopartículas.

Al aumentar el tiempo de depósito disminuye el %T donde se encuentra el siguiente comportamiento: a menor concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  mayor es el valor del %T; a menor concentración de  $\text{In}^{3+}$  aumenta el %T pero no alcanza los mismos valores que cuando se favorece la formación de  $\text{In}_2\text{S}_3$ .

El valor de la conductividad aumenta a medida que obtenemos una estequiometría similar entre ambos metales, es decir, cuando se obtiene el compuesto  $\text{CuInS}_2$  sin presencia de otros compuestos de cobre e indio.

El material obtenido  $\text{CuInS}_2$  cumple con los requerimientos básicos para ser utilizado en celdas solares al mostrar una eficiencia de 0.32% debido al efecto fotovoltaico resultante de la estructura fotovoltaica  $\text{ITO}/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{CuInS}_2$ , sin embargo, es necesario realizar un estudio a detalle de la celda.

## Capítulo 7

### Referencias Bibliográficas

1. M. F. Islam, E. Rojas, D. M. Bergey, A. T. Johnson, A. G. Yodh. High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water. *Nano lett.* 2003, 3, 269-273.
2. S. Martínez, T. Serrano, M. I. Gómez, M. Hinojosa. Nanopartículas de CdS obtenidas por microondas. *Ingenierías* 2006, 9, 26-31.
3. D. Ohashi, T. Nakada, A. Kunioka. Improved CIGS thin-film solar cells by surface sulfurization using  $\text{In}_2\text{S}_3$  and sulfur vapor. *Solar Energy Materials & Solar Cells.*, 67, 261-265, 2001.
4. T. John, M. Mathew, S. Kartha, P. Vijayakumar, T. Abe, Y. Kashiwaba.  $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$  thin film solar cell using spray pyrolysis technique having 9.5% efficiency. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 89, 27-36, 2004.
5. S. Spiering, D. Hariskos, S. Schröder, M. Powalla. Stability behaviour of Cd-free  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  solar modules with buffer layer prepared by atomic layer deposition. *Thin Solid Films.*, 480, 195-198, 2005.
6. S. Gall, N. Barreau, S. Harel, J.C. Bernède, J. Kessler. Material análisis of PVD-grown indium sulphide buffer layers for  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -based solar cells. *Thin Solid Films.* 480, 138-141, 2005.
7. B. Asenjo, A.M. Chaparro, M.T. Gutierrez, J. Herrero, J. Klaer. Influence of  $\text{In}_2\text{S}_3$  film properties on the behavior of

- CuInS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/ZnO type solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells.*, 85, 647-656, 2005.
8. B. Asenjo, A.M. Chaparro, M.T. Gutierrez, J. Herrero, J. Klaer. Influence of In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> film properties on the behavior of CuInS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/ZnO type solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells.*, 85, 647-656, 2005.
  9. K. Ellmer, J. Inés, J. Klaer. Copper indium disulfide solar cell absorbers prepared in a one-step process by reactive magnetron sputtering from copper and indium targets. *Thin Solid Films.*, 413, 92-97, 2002.
  10. N. Barreau, J.C. Bernède, H. Maliki, S. Marsillac, X. Castel, J. Pinel. Recent studies on In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> containing oxygen thin films. *Solid State Communications.* 122, 445-450, 2002.
  11. I. Tsuji, H. Kato, A. Kudo. Photocatalytic Hydrogen Evolution on ZnS-CuInS<sub>2</sub>-AgInS<sub>2</sub> Solid Solution Photocatalysts with Wide Visible Light Absorption Bands. *Chem. Mater.* 18, 1969-1975, 2006.
  12. T. John, C. Kartha, K. Vijayakumar, T. Abe, Y. Kashiwaba. Preparation of indium sulfide thin films by spray pyrolysis using a new precursor indium nitrate. *Applied Surface Science*, 2005.
  13. K. Banger, J. Cowen, A. Hepp. Synthesis and Characterization of the First Liquid Single-Source Precursors for the Deposition of Ternary Chalcopyrite (CuInS<sub>2</sub>) Thin Film Materials. *Chem. Mater.* 13, 3827-3829, 2001.

14. Charles P. Poole Jr., Frank J. Owens, *Materiales Voluminosos Nanoestructurados*, capítulo 6, página 171, *Introducción a la Nanotecnología*. Ed. Reverté, 1ª Edición, 2007.
15. Xiaogang P., Michael C. S., Andreas V. K., A. P. Alivisatos. Epitaxial Growth of Highly Luminescent CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals with Photostability and Electronic Accessibility. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7019-7029.
16. Yongfen C., Zeev R. Luminescent CdS Quantum Dots as Selective Ion Probes. *Anal. Chem.* **2002**, 74, 5132-5138.
17. Wenzhuo G., J. Jack L., Y. Andrew W., Xiaogang P. Luminescent CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals in Dendron Boxes: Superior Chemical, Photochemical and Thermal Stability. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3901-3909..
18. Ivo M., Dimitri V. T., Andreas K., Markus H., Horst W. One-Pot Synthesis of Highly Luminescent CdSe/CdS Core-Shell Nanocrystals via Organometallic and "Greener" Chemical Approaches. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 7454-7462.
19. Renguo X., Ute K., Jixue L., Thomas B., Alf M. Synthesis and Characterization of Highly Luminescent CdSe-Core CdS/Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S/ZnS Multishell Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7480-7488.
20. Yongheng L., Myeongseob K., Yunjun W., Y. Andrew W., Xiaogang P. Highly Luminescent, Stable, and Water-Soluble CdSe/CdS Core-

- Shell Dendron Nanocrystals with Carboxilate Anchoring Groups. *Langmuir*, **2006**, 22, 6341-6345.
21. S.G. Bailey, D.J. Flood, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 6, **1998**, 1.
22. S. Castro, S. Balley, R. Raffaele, K. Banger, A. Hepp. Nanocrystalline Chalcopyrite Materials ( $\text{CuInS}_2$  and  $\text{CuInSe}_2$ ) via Low-Temperature Pyrolysis of Molecular Single-Source Precursors. *Chem. Mater.* 15, 3142-3147, 2003.
23. S. Castro, S. Bailey, R. Raffaele, K. Banger, A. Hepp. Synthesis and Characterization of Colloidal  $\text{CuInS}_2$  Nanoparticles from a Single-Source Precursor. *J. Phys. Chem. B*, 108, 12429-12435, 2004.
24. H. Nakamura, W. Kato, M. Uehara, K. Nose, T. Omata, S. Shinya, M. Miyasaki, H. Maeda. Tunable Photoluminescence Wavelength of Chalcopyrite  $\text{CuInS}_2$ -Based Semiconductor Nanocrystals Synthesized in a Colloidal System. *Chem. Mater.* 18, 3330-3335, 2006.
25. K. Das, A. Datta, S. Chaudhuri.  $\text{CuInS}_2$  Flower Vaselike Nanostructure Array son a Cu Tape Substrate by the Copper Indium Sulfide on Cu-Tape (CISCuT) Method: Growth and Characterization. *Crystal Growth & Design*, 7, 1547-1552, 2007.
26. S. Soo, K. Seo, J. Park, S. Kim, I. Shim. Deposition of  $\text{CuInS}_2$  Thin Films Using Copper- and Indium/Sulfide-Containing Precursors through a Two-Stage MOCVD Method. *Inorganic Chemistry*, 46, 1013-1017, 2007.

27. M.R. Lazell, P. O'Brien, D.J. Otway, J.H. Park, *Chem. Mater.* 11, **1999**, 3430.
28. N. Revaprasadu, M. Azad Malik, J. Carstens, P. O'Brien, *J. Mater. Chem.* 11, **1999**, 2885
29. G. Ghang, M.J. Hampden-Smith, E.N. Duesler, *Chem. Commun.* **1996**, 1733.
30. P. O'Brien, D.J. Otway, J.R. Walsh, *Thin Solid Films*, 315, **1998**, 57
31. D.P. Dutta, V.K. Jain, S. Choudhary, E.R.T. Tiekink, *Main Group Met. Chem.* 24, **2001**, 405
32. D. Bareica, A. Gasparotta, C. Maregno, R. Seraglia, E. Tondello, A. Venzo, V. Krishnan, M. Bertagnolli, *Appl. Organomet. Chem.* 19, **2005**, 59.
33. S. J. Roh, R. S. Mane, H. M. Pathan, O. Joo, Sung-Hwan Han, *Applied Surface Science*, 252, **2005**, 1981-1987.
- 34.

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.1.</b> Formación de bandas de energía como función de la separación de los átomos.....	
.....10	
<b>Figura 1.2.</b> Bandas de energía de conductores, semiconductores y aislantes.....	
.....12	
<b>Figura 1.3.</b> Operación básica de una celda solar. Los portadores de cargas positivas y negativas generados son colectados por la unión p-n y dan lugar a una corriente eléctrica en el circuito externo.....	13
<b>Figura 1.4.</b> Característica IV de una celda solar.....	15
<b>Figura 2.1.</b> Micrografías obtenidas para películas delgadas de $\text{CuInS}_2$ .....	
.....24	
<b>Figura 2.2.</b> Micrografías obtenidas para películas delgadas de $\text{CuInS}_2$ .....	
.....25	



<b>Figura 4.1.</b> Espectros de transmitancia para las películas delgadas de CuInS <sub>2</sub> .....	
.....35	
<b>Figura 4.2.</b> Espectros de transmitancia para las películas delgadas de CuInS <sub>2</sub> .....	
.....36	
<b>Figura 4.3.</b> Espectro de transmitancia para el compuesto Cu <sub>2</sub> S.....	
.....38	
<b>Figura 4.4.</b> Espectros de transmitancia para el compuesto In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .....	
.....39	
<b>Figura 4.5.</b> Curvas de $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$ de películas delgadas de CuInS <sub>2</sub> .....	
.....40	
<b>Figura 4.6.</b> Curva del cambio de $E_g$ vs concentración de Cu <sup>2+</sup> .....	
.....42	
<b>Figura 4.7.</b> Curvas de $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$ de películas delgadas de CuInS <sub>2</sub> .....	
.....43	

<b>Figura 4.8.</b> Curva del cambio de $E_g$ vs concentración de $\text{In}^{3+}$ .....	45
<b>Figura 4.9.</b> Técnica de dos puntas para determinar la resistividad en películas delgadas sobre sustratos no conductores.....	46
<b>Figura 4.10.</b> Curva del cambio de la conductividad vs concentración de $\text{Cu}^{2+}$ .....	49
<b>Figura 4.11.</b> Curva del cambio de la conductividad vs concentración de $\text{In}^{3+}$ .....	51
<b>Figura 4.12.</b> Difractogramas del $\text{CuInS}_2$ . Experimentos 1, 3 y 5.....	53
<b>Figura 4.13.</b> Difractogramas del $\text{CuInS}_2$ . Experimentos 5, 7 y 9.....	53
<b>Figura 4.14.</b> Micrografías de $\text{CuInS}_2$ . Experimentos $5\text{Cu}_2\text{In}$ y $5\text{Cu}_4\text{In}$ .....	57

**Figura 4.15.** Micrografías de  $\text{CuInS}_2$ . Experimentos  $5\text{Cu}_2\text{In}$  y  $5\text{Cu}_4\text{In}$

.....

.....58

**Figura 4.16.** Espectros de transmitancia para las películas delgadas de  $\text{CuInS}_2$ .....

.....60

**Figura 4.17.** Esquema de bandas de energía en una celda solar

.....

.....64

**Figura 4.18.** Celda 1. Prototipo de celda solar  
 $\text{ITO}/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{CuInS}_2/\text{Ag}$ .....

.....66

## Índice de Tablas

<b>Tabla 1.1</b>	Tabla de varios semiconductores con sus valores de $E_g$ .....	9
<b>Tabla 3.1</b>	Tabla de experimentos para la formación de $\text{CuInS}_2$ .....	28
<b>Tabla 3.2</b>	Tabla de experimentos para el estudio del tiempo de depósito.....	31
<b>Tabla 4.1</b>	Tabla de espesores promedio para películas delgadas de $\text{CuInS}_2$ .....	33
<b>Tabla 4.2</b>	Tabla de espesores promedio para películas delgadas de $\text{CuInS}_2$ .....	34
<b>Tabla 4.3</b>	Tabla de valores de $E_g$ obtenidos para $\text{CuInS}_2$ .....	41
<b>Tabla 4.4</b>	Tabla de valores de $E_g$ obtenidos para $\text{CuInS}_2$ .....	44

<b>Tabla 4.5</b>	Tabla de valores de conductividad obtenidos para CuInS <sub>2</sub> .....	49
<b>Tabla 4.6</b>	Tabla de valores de conductividad obtenidos para CuInS <sub>2</sub> .....	51
<b>Tabla 4.7</b>	Parámetros de celda.....	65